

# RTG prášková difraktometrie

Detekce RTG záření

# Možnosti detekce RTG záření

Měření, detekce a registrace intenzity RTG záření je proces, při kterém dochází k úplné absorpci rentgenového fotonu. K detekci fotonů RTG záření se běžně užívají tyto sekundární projevy absorpce:

- fotografické účinky
- ionizace plynů
- luminiscence
- schopnost zvyšovat elektrickou vodivost některých materiálů

Podle toho lze rozdělit detektory RTG záření do čtyř základních skupin:

- ❑ fotografický film
- ❑ ionizační komora, proporcionální detektory, Geiger-Müllerovy detektory
- ❑ fluorescenční stínítka, scintilační detektory
- ❑ polovodičové detektory

Je možné provádět i další členění např. podle absorbujícího prostředí (plyn, pevná látka) nebo způsobu konstrukce (detektory bodové, lineární, plošné).

Při difrakci RTG záření je nutná citlivost detektoru v oblasti vlnových délek  $0,5 - 2,5 \cdot 10^{-10}$  m.

# Registrace na fotografický film

Význam této metody detekce je v době počítačů velmi omezený, ale u řady metod má stále svůj velký význam minimálně do doby, kdy bude film nahrazen vhodným pozičně citlivým detektorem.

Fotografický film se skládá z polyesterového podkladu, na kterém je nanesena světlocitlivá želatinová emulze (tloušťka 10-20  $\mu\text{m}$ ), v níž jsou rozptýlena zrna AgBr ( $10^9$ - $10^{12}$ . $\text{cm}^{-2}$ ). Citlivá vrstva může být nanesena jednostranně i oboustranně, v RTG technikách se upřednostňuje jednostranné nanesení (v případě oboustranného nanesení jsou difrakce při dopadu jiném než kolmém zdvojeny). V zrně, které absorbovalo foton, dojde při vyvolání (metolhydrochinon) k redukci Ag. Zčernání želatinové vrstvy je úměrné počtu zredukovaných zrn na neprůhledné kovové stříbro. Nezredukovaný (neosvětlený) AgBr se rozpouští v ustalovači. Intenzita zčernání je tím větší, čím vyšší byla intenzita dopadajících RTG paprsků. Pro daný fotografický materiál, způsob vyvolání a vlnovou délku RTG svazku je hustota zčernání (D) funkcí expozice (E), tj. součinu intenzity dopadajícího RTG záření a expoziční doby.

S růstem absorbované energie se běžně stává, že některá zrna AgBr absorbují více kvant a tím hustota zčernání přestává být závislá na expozici. Tento jev lze odstranit:

- snížením expoziční doby
- použitím zeslabovacích fólií se známým absorpčním koeficientem
- použitím rotující clony, která zakrývá různé části filmu

Absolutní hodnoty hustoty zčernání se stanovují pomocí fotometru, kdy veškerá přesnost stanovení závisí na stabilitě světelného zdroje.

# Detektory RTG záření

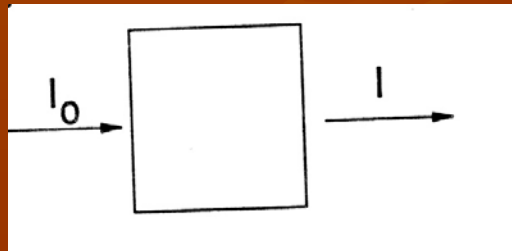
Hlavní funkcí detektoru RTG záření je změna jednotlivých RTG fotonů na elektrické pulsy, které je možno zaznamenávat. Základními typy jsou plynové detektory (proporcionální), scintilační, polovodičové a germaniové detektory. Důležitými charakteristikami všech typů detektorů jsou:

- ❑ účinnost
- ❑ linearita
- ❑ energetická proporcionalita
- ❑ rozlišení

# Účinnost detektoru

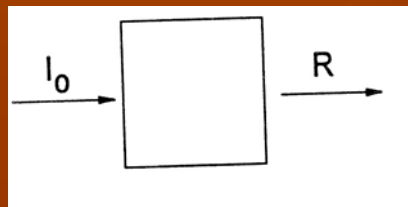
Účinnost (kvantová účinnost) detektoru popisuje možnosti detektoru v oblasti záznamu RTG kvant, která na něho dopadají. Ideální je stav, kdy tok fotonů dopadajících na snímač ( $I_0$ ) je roven toku fotonů za snímačem ( $I$ ). Detektor by měl zaznamenávat charakteristické pulsy a zároveň by měl být neúčinný ve sběru nežádoucích záření (brzdové záření, rozptýlené fotony), které přispívají k pozadí, zvláště na nízkých úhlech.

V tomto ohledu jsou velmi účinné plynová proporcionalní detektory, protože plnicí plyn má nízkou absorpci pro vysokoenergetické záření. Scintilační a polovodičové Si(Li) detektory jsou navrženy tak, že krátkovlnné záření je redukováno měničem vhodné tloušťky. V případě scintilační detektorů je diskriminace krátkých vlnových délek dosažena vhodným fosforeskujícím materiálem, v případě Si(Li) detektorů je rozhodující tloušťka Si destičky. Většina detektorů je optimalizována na určitou vlnovou délku (Cu záření) a použití kratšího nebo delšího záření má za následek ztrátu účinnosti.



# Linearita detektoru

Proces konverze jednotlivých RTG fotonů na elektrické pulsy je extrémně rychlý - řádově několik mikrosekund. Pokud je vysoký tok fotonů, může se stát, že foton přicházející do detektoru není zaznamenán, protože detektor ještě zpracovává foton předcházející. Doba potřebná pro registraci fotonu (přeměnu na elektrický puls) se označuje jako mrtvá doba detektoru ( $\tau$ ). Část fotonů, které nemohou být náležitě zpracovány, je popsána pojmem linearity detektoru. Jednotlivý RTG foton s energií  $E$ , který vstoupí do detektoru, produkuje elektrický puls  $V$ , takže fotony, které dopadají na detektor v počtu  $I$  fotonů za sekundu vyvolají vznik napěťových pulsů v počtu  $R$  pulsů za sekundu. Detektor považujeme za lineární, dokud trvá přímá úměra mezi  $R$  a  $I$ .



# Linearita detektoru

Jelikož je detektor po určitou dobu  $\tau$  "mrtvý", bude měřené množství pulsů  $R_m$  vždy nižší než skutečné množství pulsů  $R_t$ :

$$R_t = \frac{R_m}{1 - r_m \tau}$$

Délka mrtvé doby je ovlivněna řadou faktorů a rozlišují se dva typy mrtvé doby:

- "ochromující" mrtvá doba, kdy detektor je zcela zablokován tak, že přestane detekovat
- "neochromující" mrtvá doba, při které dojde ke ztrátám při zaznamenávání pulsů, pokud se zvýší tok fotonů, ale nedojde do stavu, kdy je detektor zablokován

Oba typy mrtvé doby se významně uplatňují u Si(Li) detektorů. Neochromující mrtvá doba zpravidla nedělá potíže u scintilačních detektorů.

Průměrná mrtvá doba činí:

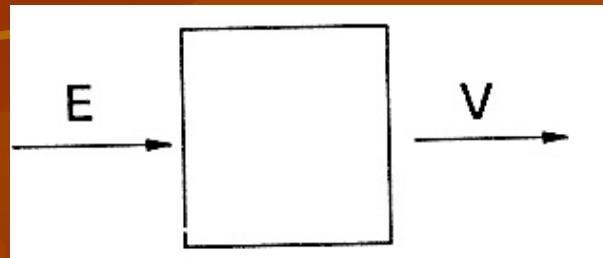
- 200  $\mu$ s u Geiger-Müllerova detektoru
- 0,23  $\mu$ s u scintilačního detektoru s krystalem NaI (Tl)
- 0,027  $\mu$ s u scintilačního detektoru s krystalem YAP (Ce)



# Energetická proporcionalita detektoru

Jedná se o míru úměrnosti výstupního signálu detektoru k energii dopadajícího RTG kvanta. Velikost výstupního signálu je závislá na proudu vzniklém v čítači a tento proud je závislý na počtu ionizačních přeměn vedoucích ke vzniku pulsu. Jestliže počet ionizačních přeměn bude úměrný energii dopadajících fotonů, velikost výstupního napětí bude rovněž úměrná energii dopadajících RTG fotonů.

Detektor bude proporcionalní, pokud je velikost výstupního napětí detektoru  $V$  úměrná energii  $E$  dopadajícího fotonu.



# Rozlišení detektoru

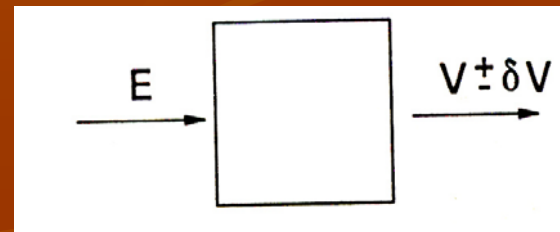
Je to schopnost detektoru rozlišit RTG fotony různých energií. V proporcionálně pracujícím detektoru způsobí RTG foton o energii  $E$  výstupní puls o napětí  $V$ . Prakticky budou fotony o stejné energii produkovat výstupní pulsy o stejném napětí. Detektor dává na výstupu registrace impulsy různé amplitudy. Rozlišovací schopnost detektoru je pak dána:

$$R(\%) = \frac{100\sqrt{W}}{V_{peak}}$$

kde  $W$  je FWHM křivky distribuce pulsů z detektoru (ve voltech) a  $V_{peak}$  je maximální napětí v distribuci pulsů.

Energetické rozlišení pro  $\text{CuK}_\alpha$  záření bude:

- ❑ scintilační detektor NaI (Tl) 50%
- ❑ proporcionální detektor 15%
- ❑ polovodičový detektor 3%



# Typy detektorů v RTG difrakci

Nejběžnějšími typy detektorů v RTG práškové difrakci jsou: scintilační detektory, plynové proporcionální detektory a polovodičové Si(Li) detektory.

Obecně platí, že pro záření s dlouhou vlnovou délkou („měkká“, např. Cr) vykazují proporcionální a polovodičové detektory dobré parametry v rozlišení (do 15%) a účinnosti (kolem 90%). Při krátkých vlnových délkách (Mo-lampa) vykazují nejlepší linearitu a účinnost scintilační detektory.

U běžné vlnové délky ( $\text{CuK}_\alpha$ ) vykazují scintilační detektory dobré vlastnosti kromě rozlišení.

**Table 5.3. Properties of Common X-ray Detectors**

Property	Scintillation			Xe Sealed Gas			Si(Li)		
	Cr	Cu	Mo	Cr	Cu	Mo	Cr	Cu	Mo
Quantum efficiency (%)	60	98	100	90	90	75	90	95	80
Linearity—loss at 40,000 c/s	Less than 1%			Up to 5%			Up to 50%		
Proportionality	Very stable			Pulse shift at high c/s			Pileup, etc., at moderate c/s		
Resolution (%)	55	45	31	17	14	10	3	2	1

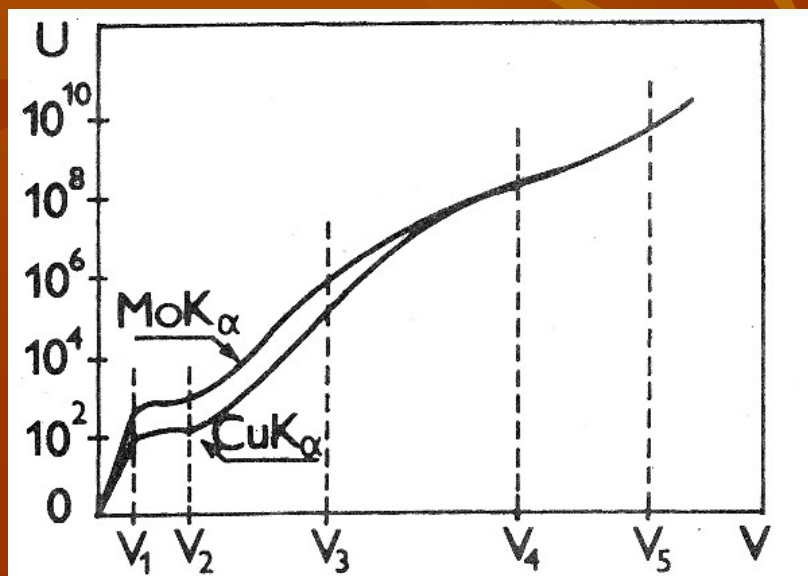
# Plynové ionizační detektory

Základem všech detektorů je nádoba s tenkým, málo absorbujícím vstupním okénkem a dvěma elektrodami uvnitř. Detektor je plněn vzácnými plyny (argon, xenon). Vstupující RTG kvantum je schopno způsobit ionizaci zpravidla několika stovek atomů vzácného plynu. Pro  $\text{CuK}\alpha$  záření (8,04 keV) je to 387 atomů xenonu nebo 227 atomů argonu. Po určité době budou vzniklé ionové páry rekombinovat a přejdou zpět do základního stavu. V případě, že je na elektrody vloženo určité napětí, budou elektrony přitahovány k anodě a vzniklé iony ke katodě a sníží se tím rozdíl potenciálů. Velikost vzniklého napěťového impulsu závisí na napětí mezi elektrodami. Závislost počtu elektronů vzniklých v komoře působením RTG kvanta na napětí mezi elektrodami lze vyjádřit graficky.

# Plynové ionizační detektory

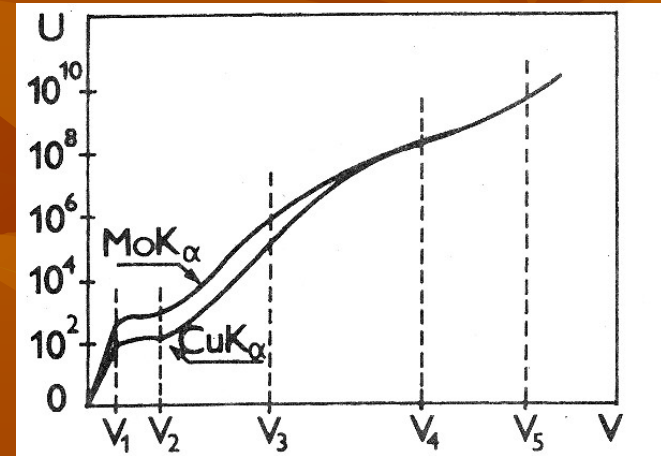
Jsou-li hodnoty  $V$  menší než  $V_1$  bude část elektronů a ionů rekombinovat ještě před zachycením na elektrodách. V oblasti napětí  $V_1$ - $V_2$  dopadnou všechny elektrony na anodu a iony na katodu - jejich počet závisí pouze na počtu absorbovaných RTG fotonů. V oblasti, kde je napětí mezi elektrodami vyšší než  $V_2$ , budou mít volné elektrony dostatečnou energii, aby na cestě k anodě ionizovaly další atomy plynu a probíhá tzv. lavinová ionizace. Koeficient plynového zesílení ( $A$ ) udává kolikrát více párů dopadlo na elektrody než vzniklo při dopadu RTG kvanta.

Závislost velikosti impulsů  $U$  (hodnoty jsou počty elektronů, které vznikly při působení RTG záření vyznačených typů) na napětí  $V$  mezi elektrodami detektoru.



# Ionizační komora

Ionizační komora pracuje v oblasti  $V_1$ - $V_2$  ( $A = 1$ ), ionizační proud je úměrný energii svazku RTG kvanta. Napětí nutné k dosažení nasyceného proudu závisí na intenzitě záření. Citlivost komory závisí na vlnové délce a stejně tak i absorpci záření v plynu. K plnění se používá těžkých vzácných plynů (Ar, Kr). Jednotlivý foton vyvolává velmi slabý impuls, a proto se používá jen pro velmi intenzivní svazky.



# Proporcionální a Geiger-Müllerův detektor

Detektory, které pracují v oblasti  $V_2$ - $V_3$ , se označují jako proporcionální. Počet vzniklých párů elektron-ion je úměrný kinetické energii RTG fotonu. Pokud je koeficient plynového zesílení konstantní je elektrický napěťový impuls na výstupu úměrný absorbované energii fotonu a detektor dovoluje rozlišit impulsy fotonů s různými energiemi.

Případný vznik lavin elektronů je v proporcionálním detektoru lokální záležitostí - vznikají v té části, kde byl foton pohlcen. Vyhasnutí lavin proběhne aniž by se rozšířili do celého objemu. Koeficient A není tímto procesem ovlivněn. Pokud je napětí na elektrodách vyšší než  $V_4$  jsou impulsy částic s různou ionizační schopností stejné. Plynové zesílení Geiger-Müllerova detektoru je kolem  $10^7$ . Oblast  $V_3$ - $V_4$  se označuje jako omezeně proporcionální. Výboj se zde nešíří v celém objemu a detektor je schopen registrovat nový foton dříve než Geiger-Müllerův.

# Pevnolátkové detektory – fluorescenční stínítka

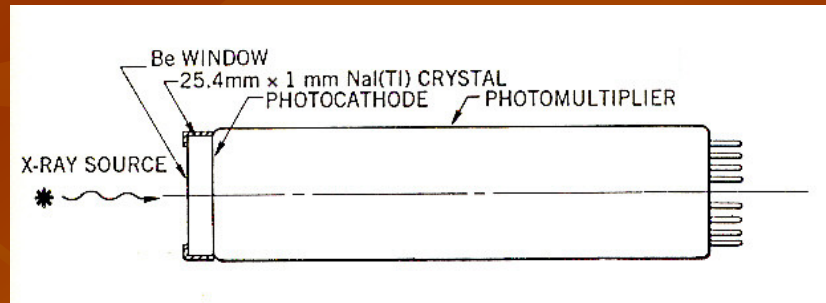
Při ozáření některých látek RTG fotonem může dojít k uvolnění elektronů z valenčního pásu a přechodu do pásu vodivostního a při zpětném přechodu může vzniknout viditelné záření. Tento jev se pak využívá k visuelní detekci RTG svazku. Jako fluoreskujících látek se používá např. wolframan vápenatý, křemičitan zinečnatý nebo sirník zinečnatý. Ačkoliv existuje závislost mezi intenzitou fluorescence a intenzitou dopadajícího svazku, používá se fluorescenčních stínítek hlavně při justaci přístrojů.



# Scintilační detektory

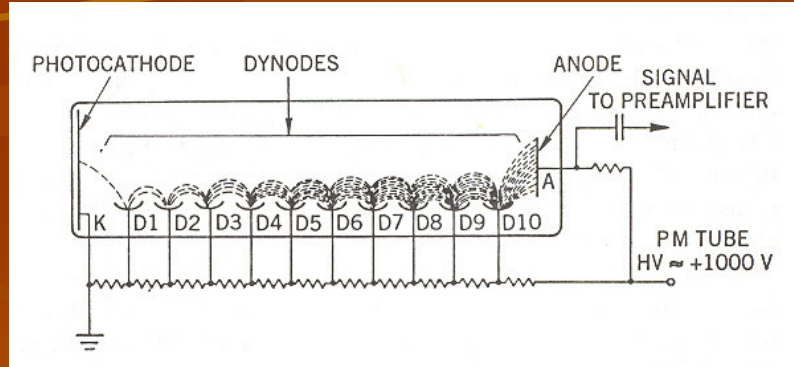
V scintilačních detektorech je převod RTG fotonu na elektrický impuls dvojstupňový proces. Prvním krokem je vznik záblesku (emise světla) na vhodném krystalu a druhým krokem je uvolňování elektronů na fotonásobiči a jejich detekce a převod na elektrický impuls.

Foton, dopadající na uzemněný scintilační krystal detektoru, uvolní elektron, který při pohybu krystalem přivede do excitovaného stavu desítky atomů. Zpětný přechod do základního stavu je doprovázen emisí světla, jehož vlnová délka nemusí nutně ležet ve viditelné oblasti, ale musí být vhodná k uvolňování elektronů z fotokatody.



# Scintilační detektory

Scintilačním krystalem emitovaný foton dopadne na světlocitlivou katodu a uvolní z ní určitý počet ( $n$ ) fotoelektronů. Tyto dopadají na nejbližší dinodu (parabolická elektroda) a každý fotoelektron vyprodukuje jistý počet  $R$  sekundárních elektronů. Na druhou dinodu dopadá již  $nR$  elektronů, na třetí  $nR^2$  elektronů atd. Při počtu dinod  $m$  vzroste počet primárních elektronů na  $nR^m$ , kde  $R^m$  je koeficient zesílení fotonásobiče. Mezi jednotlivými dinodami je udržováno napětí 100 - 200 V a na výstupu z fotonásobiče je impuls napětí přímo úměrný energii absorbovaného RTG fotonu. V běžných detektorech je počet dinod 8-15 a koeficient zesílení je  $10^7$ - $10^8$ .



# Scintilační detektory

Jako scintilačního krystalu se nejčastěji používá krystal NaI aktivovaný 1% Tl. Thallium vytváří v pásové struktuře krystalu hladinu nečistot, tzv. fluorescenční centra. Pro nízkoenergetická RTG záření (3-20 keV) není tento krystal vhodný a alternativně se používají monokrystaly  $\text{YAlO}_3$  aktivované Ce (YAP:Ce). Tento krystal může být v tenčí destičce a je mnohem stabilnější. Podstatný je i rozdíl v délce scintilačních záblesků - u NaI je to 230 ns, u YAP je to pouze 27 ns. Maximální intenzita fluorescenčního pásu NaI je na vlnové délce 410 nm, u krystalu YAP 350 nm. Fotokatoda v scintilačních detektorech je zpravidla antimon-cesiová.

# Polovodičové detektory

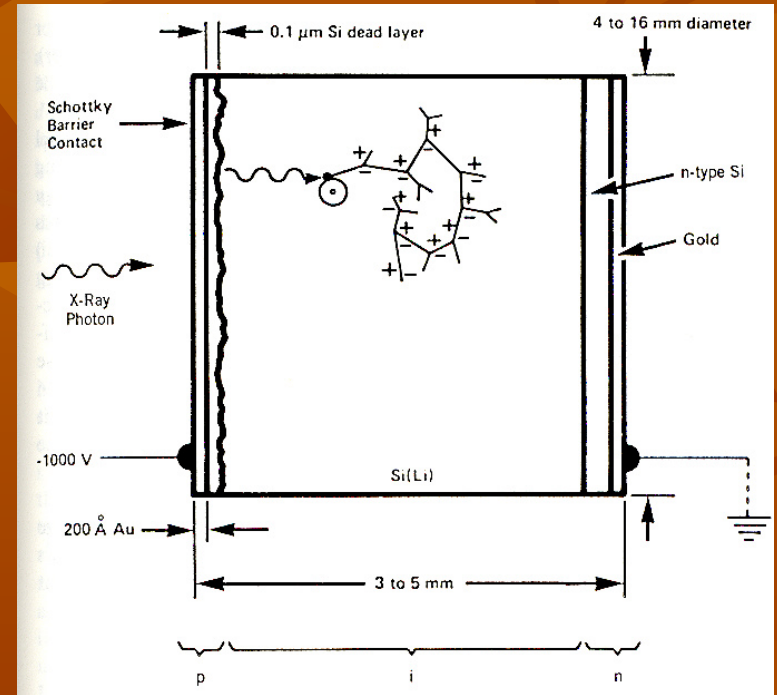
V těchto detektorech je jednostupňová detekce RTG fotonu prováděna pevnou látkou, ve které dokáže dopadající kvantum generovat dvojici nábojů a ty jsou schopny rychlého pohybu k elektrodám, kde vyvolají elektrický impuls. Tato pevná látka je umístěna mezi dvěma elektrodami pod vysokým napětím. Je to vlastně typ ionizační komory, která je místo plynem vyplněna krystalem. Použitý krystal musí mít v zásadě tyto vlastnosti:

- ❑ vysoký odpor, který zajišťuje sběr nábojů polem vysokého napětí a snižuje šum ze zbytkových proudů
- ❑ dovoluje prodloužit dobu životnosti vzniklých nábojů
- ❑ umožňuje vysokou pohyblivost nábojů
- ❑ má malou šířku zakázané zóny (předpoklad dobrého energetického rozlišení)
- ❑ velkou absorpční schopnost

Těmto podmínkám vyhovují polovodičové materiály jako křemík a germanium. Tyto materiály jsou zpravidla driftované lithiem, které napomáhá k záchytu dopadajících fotonů. Jejich stabilitu je však nutno zajistit teplotami kapalného dusíku.

# Polovodičové detektory

Si(Li) detektor je tvořen na straně dopade RTG kvanta monokrystalem p-typu a tzv. Schottkyho bariérou (p-i-n dioda), na opačném konci je vysoká koncentrace Li atomů a krystal tvoří oblast n-typu a samotný kontakt je zlatý. Křemíkový krystal má tloušťku několik mm a je pod napětím 300-1000 V. Při vstupu RTG fotonu dojde ke vzniku mraku elektronových párů, jejichž počet je přímo úměrný energii dopadajícího kvanta. Elektronů jsou pak směrovány díky rozdílu potenciálů ven z krystalu na čítací obvod. Na rozdíl od jiných typů detektorů, neexistuje zde žádné vnitřní zesílení, takže výstupní signál je velmi slabý.



# Polovodičové detektory

Výhodou těchto detektorů je možnost připojení na vícekanálový analyzátor, vysoká účinnost ve sběru pulsů a velké úhly při sběru dat. Nevýhodou je dlouhá mrtvá doba.

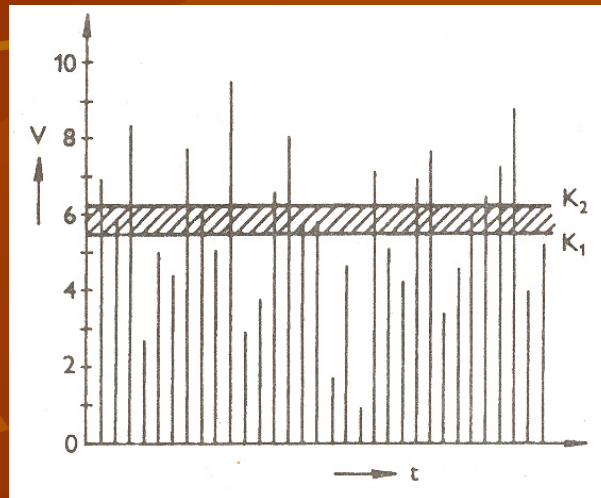
Si(Li) krystaly pracují spolehlivě v oblasti asi 2-20 keV. V krátkovlnné oblasti však ztrácejí na účinnosti a jsou nahrazovány krystaly Ge(Li). Podmínkou je užití vysoce čistého germania, v opačném případě se radikálně zvyšuje mobilita Li.

Problém chlazení kapalným dusíkem lze odstranit při použití teluridu kadmia, který je schopen pracovat při pokojové teplotě, ale jeho nevýhodou je poměrně vysoký šum.

# Detekční řetězec

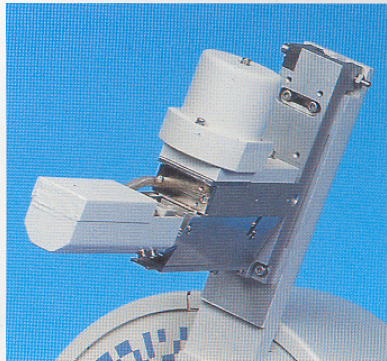
V detektorech, kde je náboj na anodě úměrný energii fotonu, lze pomocí vhodné elektroniky třídit pulsy podle velikosti. Zpravidla tento obvod pracuje ve dvou režimech:

- je nastavena základní hladina  $K_1$  a registrují se pulsy pouze vyšší než je tato minimální amplituda. Jedná se o diskriminátor impulsů a režim je označován jako integrální.
- amplitudová analýza vybírá ze všech pulsů jen ty, které leží ve volitelném intervalu  $K_1$ - $K_2$ . Tím lze např. efektivně snižovat pozadí signálu. Pokud se kanálem kontinuálně posunuje získáme četnost pulsů v jednotlivých intervalech a celé spektrum můžeme označit jako energetické. Pro toto měření se zpravidla používá vícekanálových amplitudových analyzátorů, kde každý interval má svůj vlastní kanál a měření probíhá současně.

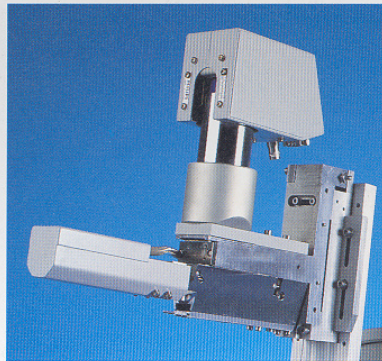


# Detektory RTG záření

Tři základní typy detektorů v provedení firmy Philips.



Mini proportional detector PW3011/10



Scintillation detector PW1964/96



Kevex PSI detector

	<b>Mini prop.</b>	<b>Scintillation</b>	<b>Kevex PSI</b>
Max. linear countrate	500.000 c/s	500.000 c/s	14.000 c/s*
Max. countrate	750.000 c/s	1.000.000 c/s	66.000 c/s*
Max. background noise	2 c/s	8 c/s	
Energy resolution	19%	45%	180-250 eV
Efficiency (Cu K-alpha)	93%	93%	near 100%
Min. lifetime	10 <sup>13</sup> counts	5 years	
Detector window (h x w)	20x25 mm	8X26 mm	2x12 mm

\*The countrate over the total energy range



# Polohově citlivé detektory

Tyto detektory se začaly více uplatňovat až v 80-tých letech minulého století. Polohově citlivé detektory (PSD) můžeme je rozdělit na dva základní typy:

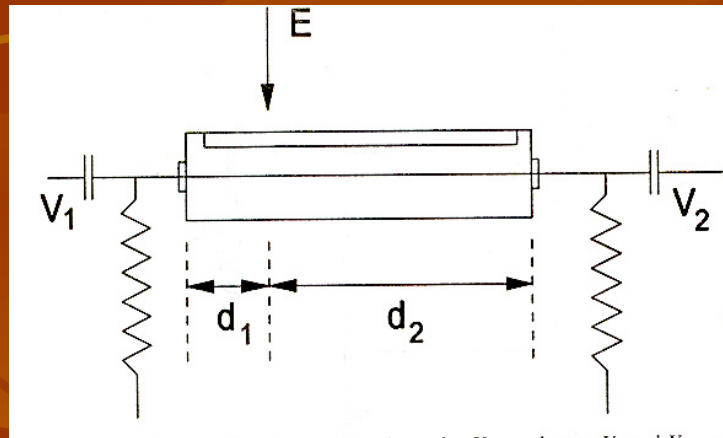
- ❖ lineární
- ❖ plošné

Jejich výhodou je poměrně rychlý sběr dat při poměrně slušné kvalitě rozlišení.

# Lineární PSD

Tyto detektory se používají k detekci RTG difraktovaného záření na běžných difraktometrech. Jsou schopny zaznamenávat rozsah  $5-100^\circ 2\Theta$ , v závislosti na typu konstrukce.

Dopadající foton ionizuje plyn v detektoru ( $\text{Ar-CH}_4$  nebo  $\text{Kr-CH}_4$ ). Elektrony dopadají díky vysokému elektrickému potenciálu na načítací vlákno, kde je indukován elektrický signál. Ten běží na obě strany vlákna, kde je detekován a z časového rozdílu je stanovena přesná poloha. Úhlové rozlišení těchto detektorů je závislé na vzdálenosti od vzorku a pohybuje se mezi  $0,15^\circ - 0,06^\circ \text{ FWHM } 2\Theta$ .

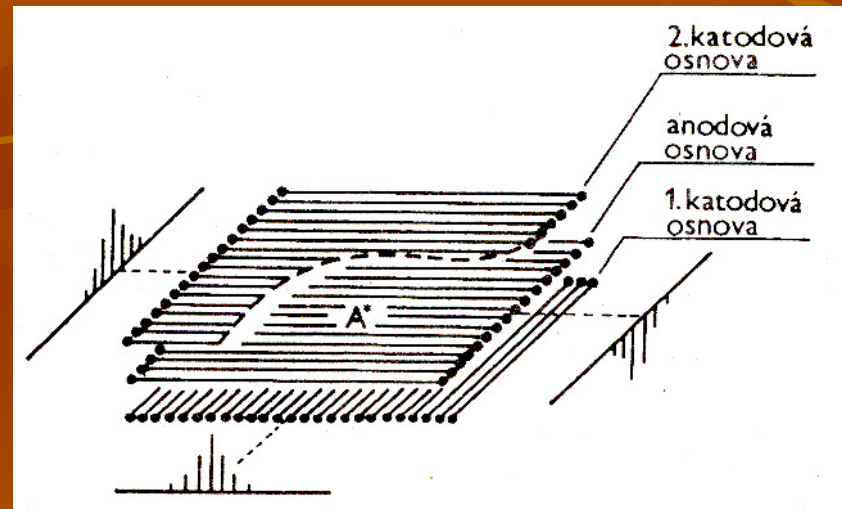


# Plošné detektory

Jednodušším typem těchto detektorů jsou tzv. mozaikové detektory, což jsou vlastně miniaturní detektory uspořádané do plochy. Velikost jednotlivých detekčních bodů je kolem 1 mm a slabým místem jsou necitlivé oblasti mezi sousedícími detektory. Hlavním kritériem u těchto detektorů je velikost detekčního bodu a jejich počet. Jejich úhlové rozlišení je zpravidla velmi špatné ( $0,3^\circ$ ).

# Plošné detektory

Proporcionální nemozaikové polohově citlivé detektory mohou mít konstrukci ze tří paralelních soustav rovnoběžných drátků (vzdálených 1-2 mm) ve vhodném plynném prostředí. Dvě krajní soustavy jsou katody a střední tvoří anodu. Potenciál mezi elektrodami je kolem 1 kV. Dopadne-li do bodu x-y foton, vzniknou na nejbližších katodových a anodových drátech napěťové impulsy a podle poklesu jejich amplitudy od místa dopadu lze určit místo x-y dopadu. Tyto detektory jsou ekvivalenty mozaiky až s 65 000 body.



# Plošné detektory

Televizní dvojrozměrné detektory pracují na principu přeměny fotonu na viditelné světlo (luminofor  $\text{ZnS}$  nebo  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ). Záblesky jsou pak vláknovou optikou převáděny na fotokatodu. Zde se kvanta absorbují a vznikají volné elektrony, jejichž proud je zesilován. Ty pak dopadají na luminiscenční stínítko, kde opět dochází k převodu na viditelné světlo a to je vedeno na snímací televizní elektronku.

# Plošné detektory

Zobrazovací desky (imaging plates) jsou plošné detektory založené na principu "paměťových" luminoforů. Dopadající fotony vytvářejí na deskách latentní obraz, který je snímán pomocí He-Ne laseru. Jako luminofory se používají halogenidy baria aktivované europiem. Výhodou těchto detektorů je nízká úroveň šumu, rozlišovací schopnost kolem 0,2 mm a možnost detekce vysokých intenzit. Nevýhodou je cena a nízká rychlost - jsou vhodné k detekci pomalu se měnících obrazů.