

Si-PIN 探测器响应函数模型及其在 EDXRF 技术中的应用

李哲^{1,3}, 庾先国², 石睿¹

1. 成都理工大学地学核技术四川省重点实验室, 成都 610059
2. 西南科技大学核废物与环境安全国防重点学科实验室, 四川绵阳 621010
3. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049

摘要 建立探测器响应函数模型, 实现对测量 X 射线能谱的分析, 可提高 EDXRF 技术中谱数据处理的自动化程度和计算精度。通过对 X 射线的探测物理过程进行分析, 建立了一种 Si-PIN 探测器响应函数模型, 该模型包括 4 部分: 全能峰低能侧的连续平台、全能峰的高斯型主成分、高斯型的 Si 逃逸和全能峰低能侧的指数拖尾。模型形式简单, 各部分物理意义明确, 各参数用自行编制的基于加权最小二乘法的程序拟合得到。对 19 种单元素样品的特征 X 射线谱进行了拟合, 计算得到相应的拟合优度因子在 1.05~2.71 范围内。表明该模型可以较好地表征 Si-PIN 探测测量的 X 射线谱峰峰形, 有助于提高 EDXRF 的自动化分析过程。

关键词 Si-PIN; 探测器响应函数; X 射线; 能谱拟合

中图分类号 O657.34

文献标志码 A

DOI 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.h2.004

Si-PIN Detector Response Function Model and Its Applications in EDXRF Technology

LI Zhe^{1,3}, TUO Xianguo², SHI Rui¹

1. Provincial Key Laboratory of Applied Nuclear Technology in Geosciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China
2. Key Discipline Laboratory of National Defense for Radioactive Waste and Environmental Security, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan Province, China
3. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract The spectrum analysis can be carried out via establishing the detector response function (DRF), to improve the automation level and the computation accuracy of the spectrum data processing. A general DRF model is established for Si-PIN detectors via the analysis of the X-ray physical detect procedure. The model contains four parts: a flat continuum shift from zero to full energy; a Gaussian shaped principal component of full energy peak; a Gaussian shaped Si escape peak; and an exponential tail on the low energy side of the full energy peak. Each part of the model, with a simple format, has a clear and definite physical meaning. Parameters are obtained by using the program, based on the Weighted Least-Squares (WLS) method. Nineteen elements' X-ray spectra in total are fitted in the study, and the fitting reduced chi-squares are also obtained simultaneously, which is in the range of 1.05~2.71. It is shown that this DRF model can represent the characteristic X-ray spectrum peak shape very well.

Keywords Si-PIN; detector response function; X-ray; spectrum fitting

0 引言

能谱分析是能量色散 X 荧光 (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, EDXRF) 技术中元素定性、定量分析的关键环

节, 只有解谱精准, 获得准确的峰位 (对应于射线能量) 和峰面积 (对应于射线强度) 信息, 才能保证准确识别元素的种类和含量。通过建立探测器响应函数 (Detector Response

收稿日期: 2013-05-17; 修回日期: 2013-08-06

基金项目: 《科技导报》博士生创新研究计划资助项目 (kjdb2011009); 国家杰出青年科学基金项目 (41025015); 国家自然科学基金项目 (40974065)

作者简介: 李哲, 博士研究生, 研究方向为核技术应用, 电子信箱: lizhe3017@163.com

Function, DRF) 实现能谱分析, 可有效提高能谱数据处理的自动化程度和分析精度。

建立探测器响应函数模型是核辐射探测领域中的一项非常基础却重要的工作。国外学者对 DRF 的建模技术研究较早, 最具代表性的是加拿大、美国和德国 3 个团队的研究工作。1975 年, 加拿大圭尔夫大学的 Mcnelles 和 Campbell 建立了 Si(Li) 和 Ge(Li) 探测器测量 γ 和 X 荧光能谱的 DRF 模型, 至今仍在不断改进优化, 并实现了软件化, 应用于粒子诱发 X 射线荧光分析 (Particle Induced X-ray Emission, PIXE)、粒子激发 X 射线谱仪 (Alpha Particle X-ray Spectrometer, APXS) 等领域^[1-5]。美国 Gunnink、Gardner 等分别对 Ge 和 Si(Li) 探测器的 DRF 模型函数形式进行了研究分析, 并将该 DRF 模型成功用于 EDXRF 和瞬发 γ 中子活化技术 (Prompt Gamma Neutron Activation Analysis, PGNA) 技术, 大大提高了二者自动化分析程度^[6-13]。德国 Scholze 等对基于 Si 探测器 (包括 Si(Li) 和硅漂移探测器 (Silicon Drift Detector, SDD)) 的能量色散 X 射线能谱仪响应函数进行了建模, 该 DRF 模型可以对 0.1~30keV 范围内的 X 射线能谱峰进行解析^[14-17]。文献调研表明, 国外对 DRF 建模技术的研究较多且较深入, 而国内在此方面则鲜有报道^[18-20]。国外研究主要集中在 Si(Li)、HPGe、CdZnTe、SDD、CdTe、NaI 等探测器, 对 Si-PIN 探测器的相关研究报道极少。Si-PIN 属于新型的无需液氮制冷的半导体探测器, 是 EDXRF 分析系统的核心, 建立 Si-PIN 探测器测量 X 射线的响应函数, 可有助于实现 EDXRF 的自动化解谱, 提高其分析精度。

在对 X 射线探测物理过程和探测器响应函数建模理论进行分析的基础上, 本研究拟建立一种 Si-PIN 探测器响应函数模型, 并用于对 EDXRF 测量纯元素样品特征 X 射线能谱的拟合。

1 X 射线探测物理过程分析

一个单能光子的全能峰通常是由畸变的高斯峰, 再叠加本底函数共同表征全能峰峰形, 基本的高斯函数 $G(E)$ 为

$$G(E) = A \exp\left[-\frac{(E-E_k)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (1)$$

式中, A 为高斯峰高度; E_k 为入射 X 射线能量, keV; E 为能谱中 X 射线的能量分布, keV; σ 为能量标准差。

探测器响应函数反应了探测系统对电荷采集过程的统计性质。半导体探测器中, 被吸收光子的能量在探测器中发生电离和晶格加热 (法诺因子) 时存在统计涨落性, 因此记录到的光子数服从高斯分布, 此高斯分布是光电峰的主要组成。

实验测量的谱峰通常情况下是不对称的, 反应为高斯峰的畸变。比如, 高斯峰低能侧的拖尾部分, 它将增加高斯峰强度值; 另外, 谱峰中还存在一个阶梯型“本底”, 这是第二个畸变成分。拖尾和阶梯部分都是源于电离电荷的不完全收集和活性区电子的逃逸。因此, 研究人员建立的一些 DRF 模型多是高斯分布的变形, 他们均包含了全能峰低能端的拖尾效应。

半导体晶体的性能和探测器中的杂质将影响电荷收集

过程和伴随漏电流的电子噪声。光电子逃逸、俘获、复合等会造成自由电荷的丢失, 由此产生了低能拖尾, 并使仪器分辨率变差。仪器前方或多道分析器的不稳定性使谱线分布范围扩大。仪器效应, 比如放大器或分析器的不稳定性将影响谱线宽度, 尤其是数据过长的持续采集时间, 在高计数率下的脉冲将会展宽光电峰, 并产生拖尾。

由于复杂的物理过程和统计现象, 使得对单能光子建立基本的探测器响应很困难。这些计算需要对探测器的一些参数具备准确的认知, 而多数情况下这些参数很难获得, 同时由于峰形对实验参数非常敏感, 所以从实验测量数据直接建立一种近似的代表性函数是非常必要的。另外考虑到拖尾现象的产生由多种效应引起, 包括电荷的不完全收集、电子逃逸等, 因此, 每个探测器需要有自己特有的拖尾函数。

2 探测器响应函数模型

探测器响应函数亦可称为峰形函数, 函数模型形式主要与射线类型、射线能量、探测器类型有关。射线与物质作用时有着复杂的物理过程和统计现象, 且 DRF 中各部分函数建立时, 需要获得探测器死层厚度、活性区尺寸、电荷弱收集区等准确数据, 而这些数值又难以获得, 因此建立准确的探测器响应函数有一定难度。X 射线能谱中的峰形对计数率、准直度、散射效应等实验参数有着灵敏的反应, 可以通过对测量数据的分析直接得到近似的函数模型。

本文所用到的 EDXRF 探测系统采用了 Si-PIN 探测器, 研究过程中采用了 NCSU 的建模理论, 即考虑到 X 射线探测系统中的多道分析器, 将能谱中的能量看做离散变量, 建立探测器响应函数模型。

设入射 X 射线的能量为 E_k , 该能量的光子能谱分布能量为 E , 对 EDXRF 测量系统建立的 DRF 模型包含 4 部分: ① 全能峰低能侧的连续平台, 即阶梯型“本底”, $S(E, E_k)$; ② 全能峰的高斯型主成分, 后面代称为“高斯峰”, $G(E, E_k)$; ③ 高斯型的 Si 逃逸峰 ($E-1.74$), $ES(E, E_k-1.74)$; ④ 全能峰低能侧的指数拖尾, $T(E, E_k)$ 。整个探测器响应函数 $R(E, E_k)$ 可由下列公式计算得到。

$$R(E, E_k) = S(E, E_k) + G(E, E_k) + ES(E, E_k-1.74) + T(E, E_k) \quad (2)$$

$$S(E, E_k) = H_S \operatorname{erfc}\left(\frac{E-E_k}{\sqrt{2}\sigma_{E_k}}\right) \quad (3)$$

$$G(E, E_k) = \frac{H_G}{\sqrt{2\pi}\sigma_{E_k}} \exp\left(-\frac{(E-E_k)^2}{2\sigma_{E_k}^2}\right) \quad (4)$$

$$ES(E, E_k) = H_{ES} \exp\left(-\frac{(E-(E_k-1.74))^2}{2\sigma_{E_k-1.74}^2}\right) \quad (5)$$

$$T(E, E_k) = H_T \exp\left(\frac{E-E_k}{\beta}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{E-E_k}{\sqrt{2}\sigma_{E_k}} + \frac{\sigma_{E_k}}{\sqrt{2}\beta}\right) \quad (6)$$

其中, H_S, H_{ES}, H_T 分别为本底、逃逸峰、指数拖尾的幅度系数; H_G 为全能峰的净峰面积值; σ_{E_k} 为全能峰 E_k 的能量标准差, 即全能峰中高斯部分的标准差; β 为指数拖尾的倾斜率。各参数

值均由加权最小二乘法拟合得到,其中反误差函数形式为

$$\operatorname{erfc}(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_t^{\infty} \exp(-u^2) du \quad (7)$$

标准差 $\sigma(E)$ 实际为能量 E 的函数,前期研究中已经得到 Si-PIN 探测器能量标准差 $\sigma(E)$ 与 E 的函数关系

$$\sigma(E) = \sqrt{0.00386 + 0.00111E} \quad (8)$$

因此,该 σ 值可直接应用于 DRF 模型中,减少了拟合参数。另外,对 Si 逃逸峰而言,其高斯函数的标准差 $\sigma(E_k - 1.74)$ 也可以用公式(8)求得。在测量条件基本保持不变,而且谱峰不发生严重漂移的情况下,探测器的能量标准差值也是保持不变的,因此,只要一次测量和计算,便可以长期使用,使 DRF 模型进一步简约化、实用化。

3 DRF 模型对 X 射线能谱的拟合

3.1 非线性加权最小二乘拟合

探测器响应函数用于描述所测量的射线能谱,主要用途是实现能对谱的拟合。测量的 X 射线能谱中各道上的数据具有统计涨落性,且每个实验数据点并不总是等精度、等地位的,它们在全能谱中拥有自己的权重,因此本研究选用加权最小二乘 (Weighted Least-Squares, WLS) 拟合方法,实现对能谱的拟合,由于用到的探测器响应函数为复杂的非线性函数,所以,此拟合过程又称为非线性加权最小二乘拟合 (Nonlinear Weighted Least-Squares, NWLS)。

设实验测量的 X 射线能谱有 n 道 ($i=1, 2, \dots, n$), 每道对应的计数率为 Y_i , 则 DRF 模型拟合值 R_i 的最优估计值是使

$$Q^2 = \sum_{i=1}^n w_i (R_i - Y_i)^2 \quad (9)$$

达到极小 ($Q^2 = Q_{\min}^2$) 的参数值,这些参数值即为式(2)中各响应函数部分的待求参数值。式中 w_i 为第 i 道的权因子。

权因子 w_i 一般为第 i 道上多次 (一般为奇数次) 测量值的方差 (D_i) 的倒数,则上式变为

$$Q^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(R_i - Y_i)^2}{D_i} \quad (10)$$

在多次重复性测量情况下,各道上的计数率服从正态分布,可将测量值看为数学期望等于真值的泊松变量,这样,其方差与数学期望相等,所以 $D_i \approx Y_i$, 则

$$Q^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(R_i - Y_i)^2}{Y_i} \quad (11)$$

由于能谱中每道上的计数率是相互独立的,且服从均值为零、方差为 D_i 的正态分布,所以据式(11), Q^2 为 n 个独立的标准正态变量的平方和,因此 Q^2 是自由度为 n 的 χ^2 变量。各参数的最优估计值可以通过求 Q^2 的极小值 Q_{\min}^2 , 即 $\min \sum_{i=1}^n ((R_i - Y_i)^2 / Y_i)$ 得到。

3.2 拟合优度评价因子

对于好的拟合结果而言,数据点均匀、对称地分布于拟合曲线两侧,它们的误差值相近,因此,多选用 reduced chi-

square, 即 χ^2 作为能谱拟合效果的评价因子。对于一个单能的 X 射线,其探测器响应函数模型为式(2)的形式,对能谱拟合优度评价的因子为

$$\chi_r^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^r \frac{(R_i - Y_i)^2}{D_i} \quad (12)$$

或

$$\chi_r^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^R \frac{(R_i - Y_i)^2}{Y_i} \quad (13)$$

式中, Y_i 一般为多次测量的平均值,当测量次数大于等于 5 时选用式(12)计算 χ_r^2 值,否则选择式(13); N 为自由度, $N = L - R + 1 - p$, p 为 DRF 模型中未知参数的个数, L 和 R 分别为拟合区间的左右边界。

对于好的拟合曲线, χ_r^2 值应当接近 1, 此值将作为 DRF 模型对 X 射线能谱拟合优度的评价因子。

3.3 纯元素 X 射线能谱的拟合

探测器响应函数模型、能谱拟合方法和拟合优度评价共同构成 X 射线能谱拟合理论,此节利用 DRF 模型和理论方法,对 Si-PIN 探测器测量的纯元素特征 X 射线能谱进行拟合。

利用基于 Si-PIN 探测器的 EDXRF 系统测量得到了 ^{23}V 、 ^{24}Cr 、 ^{25}Mn 、 ^{26}Fe 、 ^{27}Co 、 ^{28}Ni 、 ^{29}Cu 、 ^{30}Zn 、 ^{33}As 、 ^{38}Sr 、 ^{40}Zr 、 ^{42}Mo 、 ^{47}Ag 、 ^{48}Cd 、 ^{50}Sn 、 ^{74}W 、 ^{80}Hg 、 ^{82}Pb 共计 19 种纯元素样品的特征 X 射线能谱。本文仿照前人做法,在利用 DRF 模型对纯元素特征 X 射线的全能峰进行拟合时,选取了一定的区间进行拟合,拟合得到的 χ_r^2 值见表 1, 以对 Ni 元素的能谱拟合为例,拟合效果见图 1。

表 1 DRF 模型对 Si-PIN 探测器测量纯元素能谱的拟合结果 (χ_r^2 值)

Table 1 Reduced chi-squares for Si-PIN detected elements spectra fitted by DRF model (χ_r^2 Value)

| 元素 | 自由度 | χ_r^2 | 元素 | 自由度 | χ_r^2 |
|----|-----|------------|----|-----|------------|
| Ti | 201 | 1.0589 | Hg | 261 | 1.4222 |
| V | 181 | 1.0721 | As | 311 | 1.1431 |
| Cr | 181 | 1.0693 | Pb | 291 | 1.5629 |
| Mn | 196 | 1.0598 | Sr | 441 | 1.2975 |
| Fe | 191 | 1.0772 | Zr | 321 | 1.4370 |
| Co | 221 | 1.2463 | Mo | 341 | 2.7071 |
| Ni | 211 | 1.0831 | Ag | 571 | 1.1980 |
| Cu | 231 | 1.1246 | Cd | 646 | 1.1828 |
| W | 158 | 2.1433 | Sn | 441 | 1.1941 |
| Zn | 244 | 1.1612 | — | — | — |

χ_r^2 值即为拟合优度评价因子,该值越接近 1,说明函数模型对能谱的拟合效果越好。表 1 中的 χ_r^2 值除 Si-PIN 探测器测量的 W 元素和 Mo 元素外,其他均在 1.05~1.7 范围内,拟合结果的优劣虽然受自由度 (主要是所选拟合区间范围) 的影响,但该影响较小。这些拟合结果表明,本文所建立的探测器响应函数模型可以对 Si-PIN 探测器测量 4~28keV 范围内 X 射线能谱进行有效拟合。

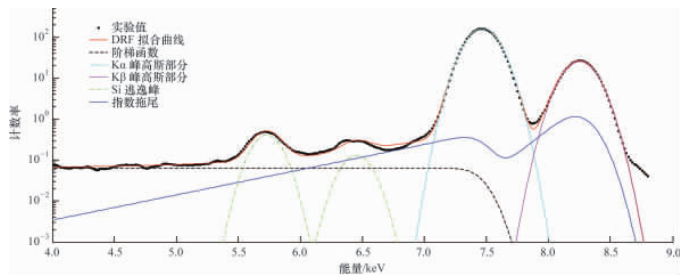
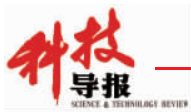


图1 DRF模型拟合结果与实验测量能谱的对比 (Ni)
Fig. 1 Detector response function model compared with the experimental data (Ni)

4 结论

研究建立的 DRF 模型可以较好地应用于 EDXRF 分析过程,且具有以下特点:

(1) 物理意义明显。该 DRF 模型是在分析 X 射线的探测物理机制基础上建立的一种半经验函数模型,因此,模型的物理意义明显,使模型应用起来更科学、可靠;

(2) 自动化解谱。利用 DRF 模型对实验能谱拟合时,可以自动对重峰解谱,并自动得到特征 X 射线峰的净峰面积,无需再进行本底扣除,有助于提高 EDXRF 的自动化分析过程;

(3) 通用性。研究发现,该模型同样适用于 SDD 半导体探测器;

(4) 应用广。由于 DRF 完成的是谱分析中最基础的工作,即实现解谱,因此它可应用于 EDXRF 技术中计算元素含量的各个方法中;

(5) 实用性。DRF 模型对能谱的拟合完全借助于计算机编程,不需耗费大量人力,同时,在计算精度上满足实际需求,具有很好的实用价值。

参考文献 (References)

[1] Campbell J L, Jorch H H. On the analytic fitting of full energy peaks from Ge(Li) and Si (Li) photon detectors.II[J]. Nuclear Instruments and Methods, 1979, 159(7): 163-170.

[2] Schulte C W, Jorch H H, Campbell J L. Fitting techniques for K X-ray multiplets in Ge(Li) spectra[J]. Nuclear Instruments and Methods, 1980, 174(3): 549-553.

[3] Campbell J L, Millman B M, Maxwell J A, et al. Analytic fitting of monoenergetic peaks from Si (Li) X-ray spectrometers [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1985, 9(1): 71-79.

[4] Campbell J L, McDonald L, Hopman T, et al. Simulations of Si(Li) X-ray detector response[J]. X-Ray Spectrometry, 2001, 30(4): 230-241.

[5] Campbell J L, Maxwell J A, Andrushenko S M, et al. A GUPIX-based approach to interpreting the PIXE-plus-XRF spectra from the Mars Exploration Rovers: I. Homogeneous standards[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2011, 269(1): 57-68.

[6] Gunnink R. An algorithm for fitting lorentzian-broadened, K-series X-ray peaks of the heavy elements[J]. Nuclear Instruments and Methods, 1977, 143(1): 145-149.

[7] Wielopolski L, Gardner R P. Development of the detector response function approach in least-squares analysis of X-ray fluorescence spectra [J]. Nuclear Instruments and Methods, 1979, 165(2): 297-306.

[8] Gardner R P, Doster J M. Treatment of the Si (Li) detector response as a probability density function[J]. Nuclear Instrument and Methods, 1982, 198(2/3): 381-390.

[9] Yacout A M, Gardner R P, Verghese K. A semi-empirical model for the X-ray Si (Li) detector response function [J]. Nuclear Instrument and Methods in Physics Research A, 1986, 243(1): 121-130.

[10] Guo W J, Gardner R P, Todd A C. Using the Monte Carlo-Library Least-Squares (MCLLS) approach for the invivo XRF measurement of lead in bone[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2004, 516(2/3): 586-593.

[11] Gardner R P, Xu L B. Status of the Monte Carlo library least-squares (MCLLS) approach for non-linear radiation analyzer problems[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2009, 78(10): 843-885.

[12] Li F S, Gardner R P. Implementation of the elemental library stratified sampling technique on the GUI-based Monte Carlo Library Least Squares (MCLLS) approach for EDXRF analysis [J]. Applied Radiation and Isotopes, 2012, 70(7): 1243-1249.

[13] Li F S, Han X G. Status of development of gamma-ray detector response function code or GAMDRF[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2012, 70(7): 1175-1180.

[14] Scholze F, Ulm G. Characterization of a windowless Si(Li) detector in the photon energy range 0.1~5keV[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 1994, 339(1/2): 49-54.

[15] Kraft S, Bavdaz M, Castelletto B, et al. The X-ray response of CdZnTe detectors to be used as future spectroscopic detectors for X-ray astronomy[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 1998, 418(2/3): 337-347.

[16] Scholze F, Procop M. Measurement of detection efficiency and response functions for an Si(Li) X-ray spectrometer in the range 0.1~5keV[J]. X-Ray Spectrometry, 2001, 30(2): 69-76.

[17] Scholze F, Procop M. Modelling the response function of energy dispersive X-ray spectrometers with silicon detectors [J]. X-Ray Spectrom, 2009, 38(4): 312-321.

[18] 张锦藻, 王书铨, 肖度元, 等. 对 NaI 探测器响应函数的研究[J]. 哈尔滨科学技术大学学报, 1991, 15(2): 74-80.
Zhang Jinzao, Wang Shuquan, Xiao Duyuan, et al. Journal of Harbin University of Science and Technology, 1991, 15(2): 74-80.

[19] 唐碧华. 射线探测效率及响应函数的蒙特卡罗方法研究[D]. 成都: 四川大学, 2006.
Tang Bihua. The study of detection efficiency and response function of gamma-ray by Monte Carlo method [D]. Chengdu: Sichuan University, 2006.

[20] 李哲, 鹿先国, 杨剑波, 等. X 荧光能谱分析中探测器响应函数建立方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(11): 3112-3116.
Li Zhe, Tuo Xianguo, Yang Jianbo, et al. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(11): 3112-3116.

[21] Li Z, Tuo X G, Yang J B, et al. Statistical distribution based detector response function of a Si-PIN detector for Ka and Kb X-ray[J]. Chinese Physics C, 2013, 37(1): 018202.

(责任编辑 王媛媛)