

第五章 探 测 器

探测器是用来记录衍射谱的，因而是多晶体衍射设备中不可或缺的重要部件之一。早先被广泛使用的是照相底片，由于它吸收率低，大量 X 射线会透过而不被吸收；它的计数线性范围不大，强衍射不易测准；而且，还会起“雾”；又由于要有暗室用化学法进行显影、定影、冲洗、晒干等一套繁琐的过程，因此被性能更好的光子计数器所取代。计数器探测器不需化学处理，可以通过电子电路直接记录衍射的光子数，方便了许多。最初的计数器是盖格计数器，但由于它的时间分辨率不高，计数的线性范围不大，故不是一个良好的探测器。以后，正比计数器及闪烁计数器取代了盖格计数器，成为最广泛使用的探测器。随着人类对自然的认识越来越广，越来越深，对实验的要求也越来越高，越多样化，简单的正比或闪烁计数器亦不能满足不同的实验要求，于是又陆续发展出许多不同的探测器。在此将对几种比较重要和适用面较广的探测器作扼要介绍。

探测器主要包括探头（如计数管、影像板、PN 结等）及电子器件（如前置放大器、读出器件等），下面将主要讨论各种探头的构造。

一、探测器的主要性能指标^[1,2]

不同构造和不同原理的探测器的性能指标是有不同的，在此仅对几个比较重要、且各种类型探测器共同的性能参数作简要介绍。

（一）量子效率（QE）和灵敏度

量子效率为输出信号的强度（电子数或光子数等）除以输入信号的强度（输入的 X 射线光子数），这与探测器的种类、材料种类、设计、制作水平等都有关系，还与入射 X 射线的波长有关。图 5-1 为某几种不同类型探测器的量子效率随波长的变化图。

灵敏度是指探测器能输出可探知信号时所需最少的接受到的 X 射线光子数。灵敏度是入射线的波长或频率的函数，它和量子效率也存在某种关系。现在，灵敏的探测器的灵敏度可以达到一个光子。

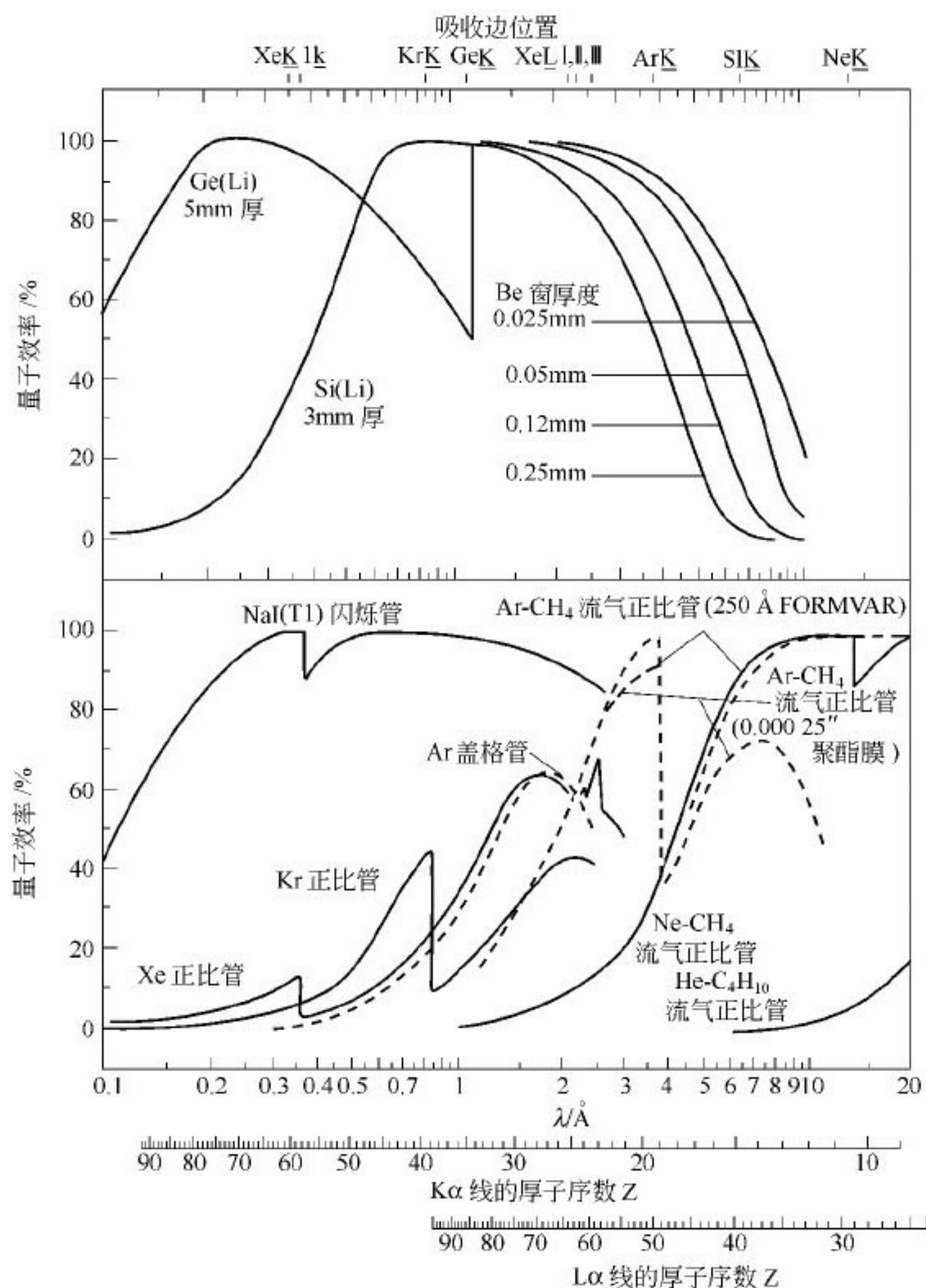


图 5-1 几种探测器的量子效率图

(二) 噪声水平

噪声是指由非输入信号造成的信号输出。这与探测器的种类（计数原理）及制造过程都有关系，是不可避免的。

(三) 动力学范围

动力学范围可定义为探测器可探知之最强信号与平均噪声基准之比值，在不同的情况下，定义会有些不同。动力学范围大，意味着可准确测量的弱衍射和强衍射的强度范围大；也意味着可测出两个强衍射间的微小差别。

(四) 线性计数范围与时间分辨率

线性计数范围是指探测器的输出信号与接受到的 X 射线光子数成正比的计数范围。所谓时间分辨率是指探测器能分辨的两个相邻 X 射线光子间的最小时间间隔。在总的光子计数率超过线性计数范围时，超过部分就分辨不出而漏计。即使在总计数率没有超过线性范围的情况下，若两个 X 光子靠得太近，小于最小分辨时间，也是会漏计的，都会造成非线性。不同种类和不同制造条件的计数器的线性范围是不同的。图 5-2 是几种计数器的线性计数范围图。

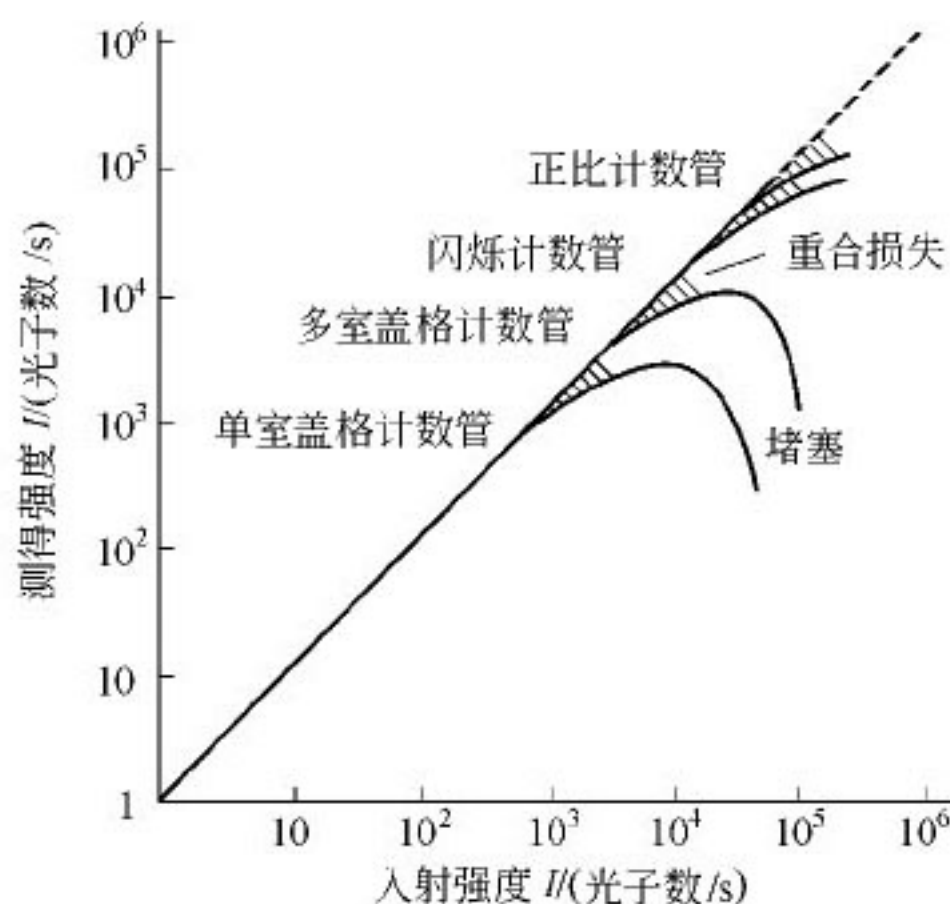


图 5-2 几种计数器的线性计数范围

(五) 能量分辨率

能量分辨率是指将进入探测器的不同波长的入射 X 射线光子进行分辨的能力。通常是以某一能量（如 Cu $K\alpha$ ）的输出脉冲的半高宽除以脉冲高度来定量衡量的。这对作能量色散的 X 射线衍射时特别重要。当然，不同种类探测器的能量分辨率是不同的。

二、气体计数管^[2]

(一) 气体探测器的构造

气体探测器的构造是比较简单的，在一个充以一定气体的管子中装有两个电极，在电极间加以一定的电压就行了，见示意图 5-3。一般，阳极是一根金属丝，位于管子的中心，而管壳是阴极，当然，两极间要绝缘。在管壳上开窗口，以让 X 射线光子进入，可以开在端头，也可以开在侧面。管中充的气体一般为氩、氖等惰性气体或它们与甲烷、丁烷等烷烃的混合气体，应根据需要选择不同的气体及它们间的比例，被探测 X 射线光子的能量不同，管中所充气体的种类及比例就不同，如对 $\text{Cu K}\alpha$ ，可选择 $90\% \text{Ar} + 10\% \text{CH}_4$ ，而对 $\text{Mo K}\alpha$ 就会选择 $90\% \text{Kr} + 10\% \text{CH}_4$ 。

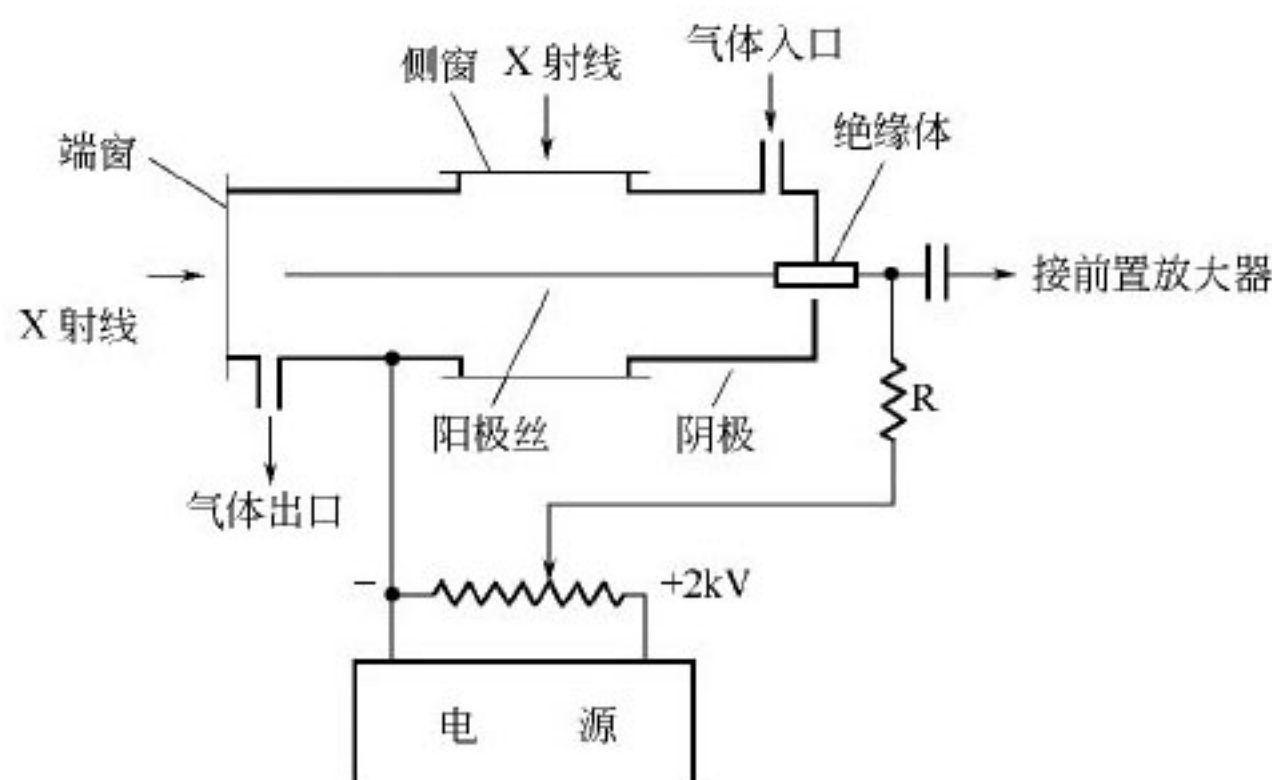


图 5-3 气体探测器的构造示意图

(二) 气体探测器的计数原理

一个高能 X 射线光子进入计数管后，会与里面的气体原子碰撞，将它的全部能量传给原子，使原子中的电子电离，产生能量比 X 射线光子的能量小一个电离能的光电子。在电场作用下，这样获得的光电子奔向阳极丝，而正离子奔向阴极，在外回路中形成电流，经过一定的电子电路以脉冲形式输出。若光电子的能量大于原子的电离能，则它们在行进途中与其他原子碰撞时，会使这些原子电离，产生二次电子。极间电压还会增加光电子能量。故一个 X 射线光子可以使不

只一个的原子电离，由 X 射线光子的能量、电子的电离能及两极间的电压决定。一个 X 射线光子可产生几个电子，故具有放大作用。设气体放大倍数为 G ，入射 X 射线光子的数目为 n ，最后解离得到的光电子数为 N ，则

$$G = N/n \tag{5-1}$$

图 5-4 是以气体放大倍数 G 为纵坐标，以两极间所加电压 V 为横坐标的图。可看到 G 随 V 的变化曲线弯弯曲曲颇为复杂，这说明气体的电离现象是比较复杂的，在不同的段，气体放大的机制有所不同。许多段的机理都被用来制作计数器。

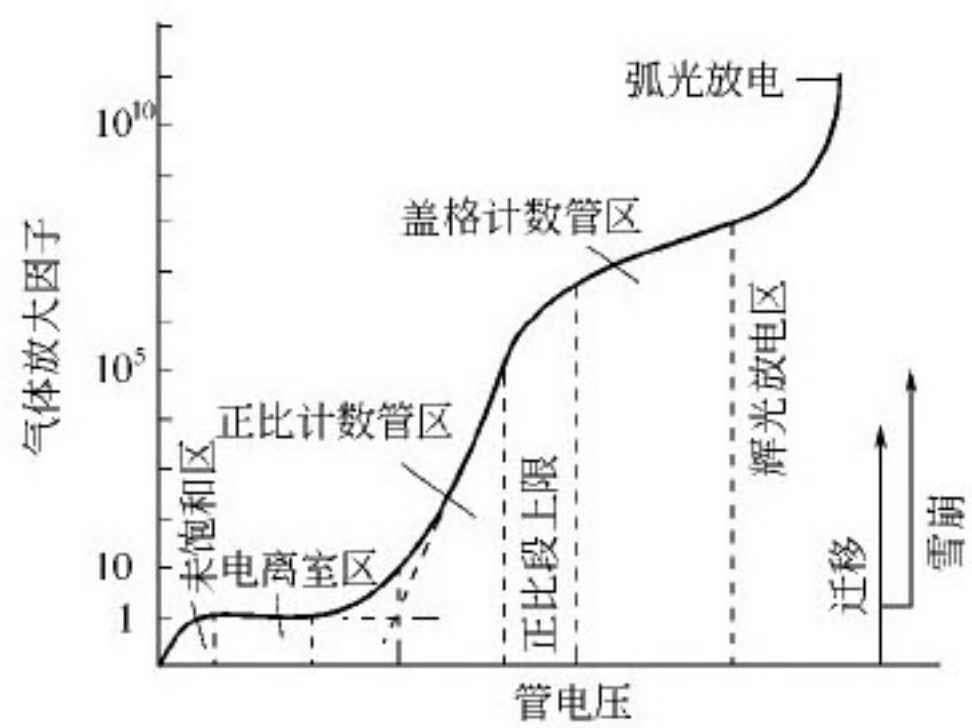


图 5-4 气体放大倍数随电压的变化

从图中可以看出，在零电位时被 X 光子解离的原子很快就复合了，在阴极没有电荷被收集到，也不存在气体放大作用， $G=0$ 。在后面一段，两电极间电压不高，被解离出的光电子一部分被复合，但也有一部分会在电压作用下到达阳极，输出一个脉冲，此时 $G<1$ 。随着电压的升高，达到阳极的电子越来越多，而复合的越来越少，最后所有电离的电子全部到达阳极而达到饱和， $G \rightarrow 1$ 。在以后的一段电压范围内，在电压的作用下光电子虽会被加速，但其能量还不足以在气体中或电极上发生二次解离。因而，在这段电压范围内会保持这种 $G=1$ 的饱和状态，这就是图 5-4 中的平段。此段中输出脉冲的高度一样，其数目与输入 X 射线光子数一样，工作在这一段的探测器就是电离室。电压再升高，解离得到的光电子在电压的作用下会被加速而增加较多能量，达到或超过气体分子的电离能，它们就能和 X 光子一样使气体的原子电离，产生二次电子，从而发生了放大作用， $G>1$ 了。电压再

升高，被加速的光电子的能量已足够高，可以将它前进通路上大量的原子电离，引起所谓的“雪崩”， G 就比较大了，约在 $10^2 \sim 10^5$ 。但此时尚不存在互相作用，也即一个X射线光子只在前进方向上引起一个“雪崩”，故电路中收集到的“雪崩”数目（脉冲数目）是与入射X射线光子数目成正比的，反映了入射X射线的强度。另外，入射X射线光子的能量不同，得到的光电子的能量也不同，由它们造成的“雪崩”的大小（电荷数）是不同的，也即脉冲高度不同，故由此可以判断和分辨入射X射线光子的能量。这一段在图5-4上显示为一段斜直线。这种成比例的特性被利用来制作正比计数器。进一步升高两极间电压，这使得一个X光电子可以产生多个“雪崩”，而且这些“雪崩”之间有了互相作用，这使得比例性变坏了，不存在入射光子数及光子能量和输出脉冲数目及脉冲高度间的比例关系。就不适于做计数器了。再进一步升高电压，这时气体中各种光子、原子、离子及电极、容器之间的相互作用、解离、复合过程变得很复杂，造成了一系列的“雪崩”。实际上，最初入射的一个X射线光子造成的电离，触发了整个管子的雪崩，因此输出的脉冲是很高的，约为正比段的1000倍。其高度与进入的X射线光子的能量及一定范围内的极间电压都没关系，基本上是个定值。不过，输出脉冲的数目是与输入X射线光子的数目成正比的，有计数作用。这被利用来制作盖格（Geiger-Muller）计数器。在电离室，正比计数器之间和正比计数器与盖格计数器之间都存在一过渡区，在过渡区是不适于做计数器的。若将电压升高到盖格工作段以后，这就造成辉光放电，这段不能被用作计数，因输出已不是脉冲的而是连续的。再后，就变成弧光放电，则管子就要被烧坏了。

在多晶体衍射中，目前较多使用的气体计数器是正比计数器，盖格计数器基本已无人使用，电离室也只在少数情况下使用。

正比计数器有两种构造：一种称流气式，其中充的气体在使用中是流动的。此种构造寿命长，但比较麻烦，要配气体钢瓶及一套控制气体流速的装置。另一种为密封的，充的气体不流动，这种管子体积小，使用方便，但一般有一定寿命，不能长期使用。可是原来的Philips公司，在他们生产的多晶体衍射仪上配用的正比计数管的寿命是 10^{13} 个累计计数，可以认为是可以长期使用的。它充的是氙气（Xe），对 $K\alpha$ 辐射的检测效率为93%，其最大线性范围可达 5×10^5 c/s（在此，c表示光子数目），而本底噪声为2c/s，信噪比很好，能量分辨19%，这两个指标均比闪烁计数管的8c/s

和 45% 更优越。

三、闪烁计数器^[2,3]

(一) 闪烁计数器的原理和构造

闪烁计数器的原理和构造与气体计数器完全不同，不存在任何气体。图 5-5 是一个闪烁计数器的构造示意图。

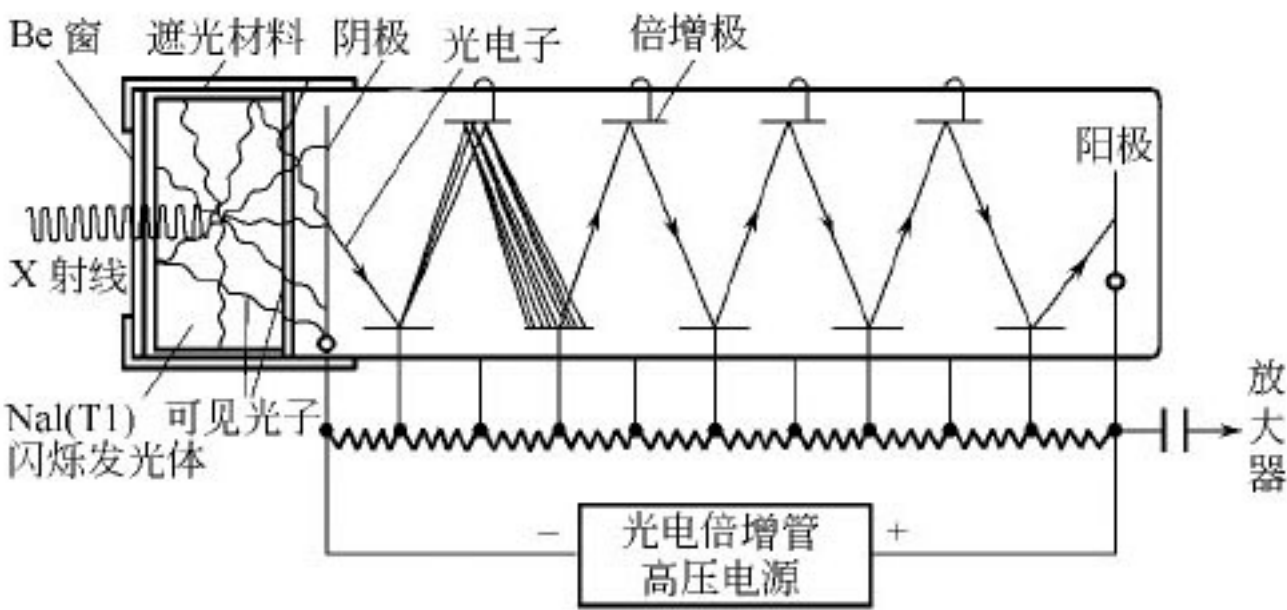


图 5-5 闪烁计数器构造示意图

闪烁计数器主要由闪烁晶体和光电倍增管二者组合而成。而光电倍增管主要由入口处的光阴极和以后的多个（如 10 个）倍增电极构成。在光阴极和第一倍增极间及以后各倍增极间均存在一定的电压差，以加速电子。X 射线光子透过铍窗进入闪烁晶体后会被吸收而激发出可见光光子，一个 X 射线光子可转变为多个可见光光子，有放大作用。可见光光子在进入光阴极后会被吸收而发出光电子。光电子在光阴极与第一倍增极间的电压作用下被加速并奔向第一倍增极，在它打击倍增极表面时，会打击出更多的电子，达到信号放大的作用。在倍增极之间也有相同的电放大的作用，故放大倍数是很大的。对应于一个 X 射线光子的输入，在输出端可有一个可探测的电脉冲的输出。

(二) 闪烁晶体与作用

对闪烁晶体的主要要求是：

- (1) 对 X 射线有高吸收系数，避免 X 射线光子透过而漏计。
- (2) X 射线光子能高效转变为可见光子。
- (3) 这一可见光波长需与光电倍增管中的光阴极材料的性能匹配，以能高效产生光电子。光阴极的材料一般是铯、锑的金属间化合物。

(4) 闪烁的发生和熄灭应该快，以保证有高的计数率。

其他，如还需要对本身的荧光是透明的，折射指数应与倍增管窗口材料相近等要求。

闪烁晶体可以是无机的，也可以是有机、塑料的。无机闪烁体常掺有另一种金属，如掺铊（Tl，约 0.1%~0.5%）的碘化钠（NaI）单晶体，常简写为 NaI（Tl），其他的还有 CsI（Tl）、ZnS（Ag）等。有机的可有蒽（C₁₄H₁₀）、萘（C₁₀H₈）等。塑料的可以是溶于二甲苯的对联三苯固体等。几种常用闪烁体的主要性能参数见表 5-1。

表 5-1 几种闪烁体的主要性能参数

闪 烁 体	发光时间/ μ s	最强发射波长/nm	转换效率(以蒽晶体为 1)
NaI(Tl)	0.25	410	2.0
CsI(Tl)	0.50	560	0.6
ZnS(Ag)	1.00	450	2.0
LiI(Eu)	1.40	440	0.75
蒽(C ₁₄ H ₁₀)	25~30	445	1.0
萘(C ₁₀ H ₈)	70~80	345	0.1~0.2
二苯乙炔	3~5	390	0.3~0.5
对联三苯溶于二甲苯(5g/L)	3	370	0.5

最常用的闪烁体是 NaI(Tl)，是由于碘（I）对 X 射线吸收系数大，不会漏计，且发光时间短，转换效率高。一般认为 X 射线光子使 NaI(Tl) 发光的机理是：在掺入的铊原子周围会形成空穴。X 射线入射 NaI 晶体被吸收后会激发出电子，这些受激电子有足够的能量在晶体内自由运动。电子运动到 Tl 的空穴处就会停下来，回复到基态而发出能量，称为退激。退激可能有三种机制：(1) 可以转变为晶格振动能，这称猝灭。(2) 可能以光子的方式发射出来，若是立即发射（对应时间约 10ns）就称荧光发射。(3) 还有一种可能是，电子到达空穴后并不立即发光，而是从晶格振动中重新获得能量而从空穴中逸出，它可能在下一个遇到的空穴处再发光，发光延迟了，这一过程大约需 1 μ s 的时间，这种方式发射的光子称磷光。闪烁体需要的应该是荧光退激，发光时间最短。

碘化钠单晶体是一种易于潮解的晶体，潮解会引起变色，从而减

少晶体的透明度，影响效率，因此常在晶体外面套一铝壳以防潮。同样，为了提高效率，减少向侧面射出的光子的损失，常常在 NaI 单晶体表面（除了相对光电倍增管一侧的可见光子出射口）涂一层铝，可反射可见光子，使所有可见光子从出口进入光电倍增管。由于 NaI (Tl) 晶体折射率较高（约 1.8），光子会在碘化钠晶体与空气的界面上反射，因而减低效率，故一般在界面上涂一层较高折射率的硅脂（ $n \sim 1.5$ ）以减少反射。此外，除了相对 X 光进口和光电倍增管的一侧以外，其他各面均需复以不透光的介质，以防止其他的光进入闪烁晶体，引起光发射而得到虚假信号或造成高的本底。

（三）光电倍增管的放大作用

光电倍增管起一个电子发大的作用。一个倍增电极的倍增系数 δ 是指该电极被一个入射电子打击出的、并能被下一个倍增电极收集到的电子数目。光电倍增管的倍增系数 A 既与构成倍增极的材料性能有关，也与倍增极的数量（ n ），光电倍增管的构造及所用的极间高压值有关。如相邻倍增极间电压差为 100V， $\delta \sim 5$ ，倍增极数量 $n=8$ ，则 A 约为 10^5 。不同的设计， A 可在 $10^4 \sim 10^8$ 之间变化，是一个重要参数。

光电倍增管也会产生噪声，这是因为热有可能在光阴极中、在倍增极中产生电子，这些电子同样能在光电倍增管中放大而形成噪声脉冲。一般噪声脉冲的幅度与入射 X 射线光子产生的幅度不同，有可能利用甄别电路将其区别出来而从接收信号中排除。

英国的 Bede 公司推出一种增加动力学范围的闪烁计数器，使用的闪烁晶体是掺铈（Ce）的 YAP（Yttrium Aluminium Phosphor）。经过死时间校正的计数范围可达 $0.5 \sim 3 \times 10^7$ cps，动力学范围接近 10^8 ，本底小于 0.5cps，性能不错。

四、固体探测器^[2,3]

固体探测器实际上是一个半导体二极管，因此也叫做半导体探测器。

（一）固体探测器的构造和计数原理

图 5-6 为一用作固体探测器的 PN 结二极管的构造示意图。一面是 P 型半导体，另一面是 N 型半导体，在 P 型和 N 型半导体之间是 PN 结区，也称耗尽层。这一层是对入射 X 射线光子灵敏，起计数作用的区域。

若有 X 射线进入，将透过 P 型半导体进入 PN 结区，X 射线光子

将使 PN 结区的原子发生电离，产生电子和空穴。在二极管的二极是加有电压的，故产生的电子和空穴被拉向 N 型和 P 型区，被外电路中的电容 C_d 所收集。若收集到的电量为 ΔQ ，在 C_d 两侧形成一个电压 Δu ， $\Delta u = \Delta Q / C_d$ ，对应一个入射 X 射线光子，就有一个电压脉冲输出。从输出脉冲的高度可判别入射光子的能量（波长），从输出脉冲的数量可测出输入光子的数量（强度），故固体探测器可起计数器作用。

(二) 固体探测器的性能特点

1. 好的能量分辨率

现在用得较多的是锂漂移硅 $\text{Si}(\text{Li})$ 或锂漂移锗 $\text{Ge}(\text{Li})$ 固体探测器。这种探测器是将高密度的 Li 扩散（漂移）到 P 型半导体中来制作耗尽层的。由于 X 射线的穿透率比较大，因此要求有较厚的耗尽层，如 10mm 厚，以使 X 射线光子不会透过，全部被捕获。

X 射线在耗尽层中造成的电子——空穴对的数量是与 X 射线光子本身的能量有关。能量越高，能产生的电子——空穴对就越多，输出的电压脉冲就越大。因此，固体探测器具有能量分辨的能力。

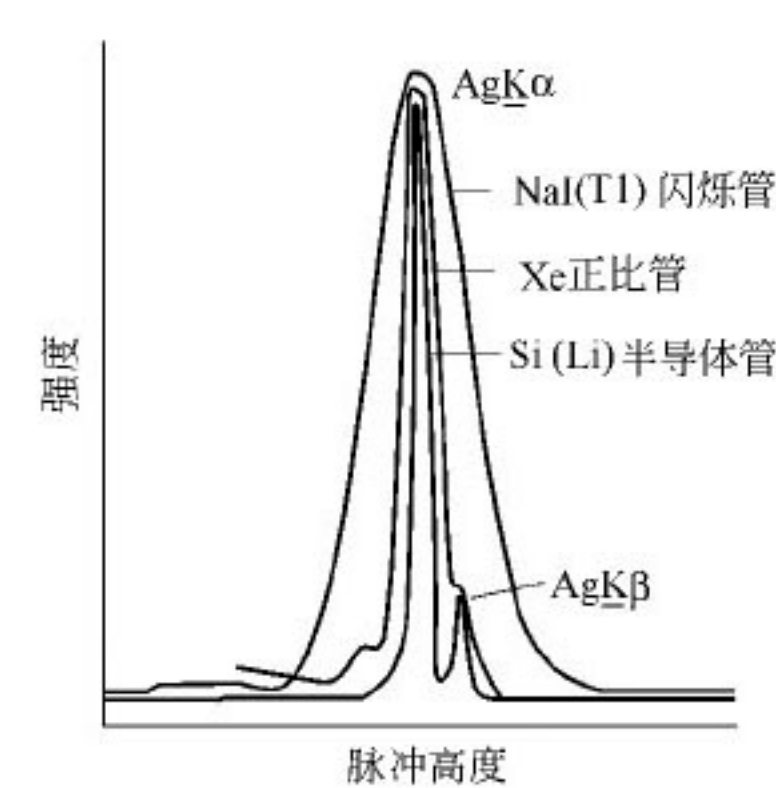


图 5-7 固体探测器、闪烁计数器、正比计数器分辨率比较图

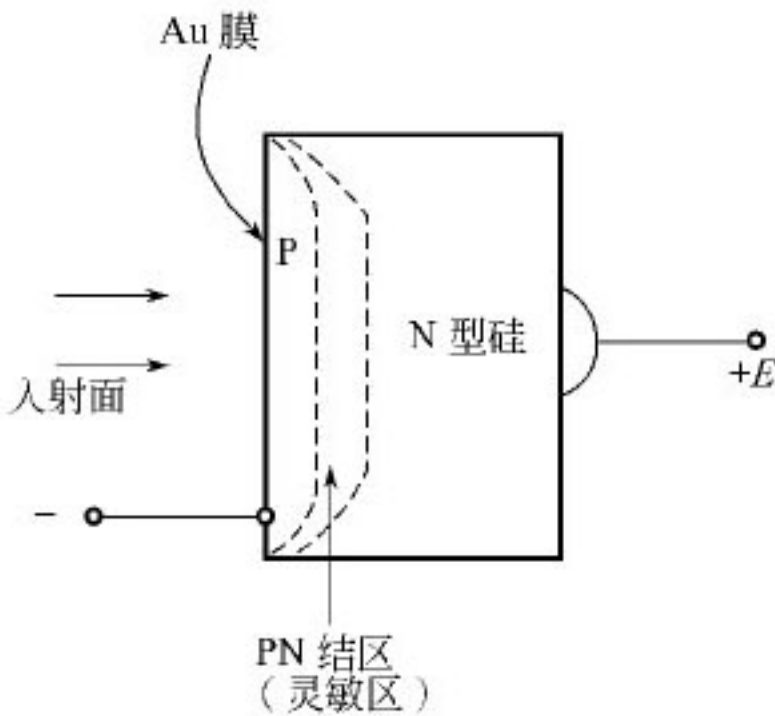


图 5-6 固体探测器构造与工作原理示意图

由于产生的电子——空穴对的数量与 X 射线光子能量有很好的正比关系，且能被全部收集，因此它的分辨率特好。以探测到的某一波长入射线的峰的半高宽除以峰高作为分辨率的标志，固体探测器约为百分之几，正比计数器约为百分之十几，而闪烁计数器高达百分之四十左右（如配用石墨单色器可降至约 6%）。图 5-7 是三类探测器分辨率的比较图。

2. 适用的波长范围大

固体探测器的另一个优点是它的适用波长范围很大，短波端比气体计数器长很多，与闪烁计数器相近，而长波端要比闪烁计数器更长。此特点加上良好的能量分辨，特别适合于做能量色散衍射，因此，常在需要快速衍射的动力学研究中使用。

3. 最大计数率小

探测器的一个缺点是它允许的最大计数率只有 10^4 cps，比正比管和闪烁管都要低。

4. 必须保存在低温中

固体探测器的另一个缺点是它必须保存在低温中，也就是在液氮温度 77K (-196°C)，无论是在使用时还是在保存时，都需如此。这是因为在温度较高时（如室温），耗尽层中之锂会发生“退漂”，因而降低探测器性能，严重时，可使探测器损坏。此外，低温可减少噪声，保证最佳分辨率。由于要附带一套低温装置，使得体积膨大，且要不断加液氮，使得使用和保管都颇不方便。

瑞士的应用研究实验室公司（ARL）推出的多晶体衍射仪使用的探测器是一种锂漂移硅固体探测器。但使用 Peltier 半导体温差制冷方式来代替通常的液氮制冷，省却了装液氮的杜瓦瓶（一般液氮容量为 20L），故体积小，重量轻（2.5kg），装置简单，使用方便。其能量分辨率很好，约 2%。它可以不用单色器而直接得到 $K\alpha$ 辐射。对 Si 的衍射，在 2θ 为 25.6° 处即能把 $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ 的峰分开。对 $\text{CuK}\alpha$ 辐射检测效率可以达到 100%。计数率线性优于 50 000cps，在加上吸收片后可优于 600 000cps，它的本征本底非常低，小于 0.01cps。将它装在 θ - θ 型测角仪上是很有利的。原 Philips 公司也生产一种利用 Peltier 冷却装置的固体探测器，型号为 Kevex PSi。有多项性能与 ARL 的近似，但计数率线性只有 14 000cps，低了不少。

图 5-8 为 ARL 的固体探头和层状（五层）Peltier 冷却器的构造图。

固体探测器除常用的 Si (Li) 或 Ge (Li) 外，还有 CdTe、HgI 等^[4]，而且可在常温使用，不用低温，如 Amptek 生产的 CdZnTe 型探测器^[5]。但总的来讲，用这些材料的固体探测器应用并不普遍。

（三）正比计数器、闪烁计数器和固体计数器的主要性能参数

气体、闪烁和固体探测器是三类不同的探测器，它们各有特点，适用于不同的情况。在表 5-2 中列出了正比计数器、闪烁计数器和固体计数器的一些性能参数。

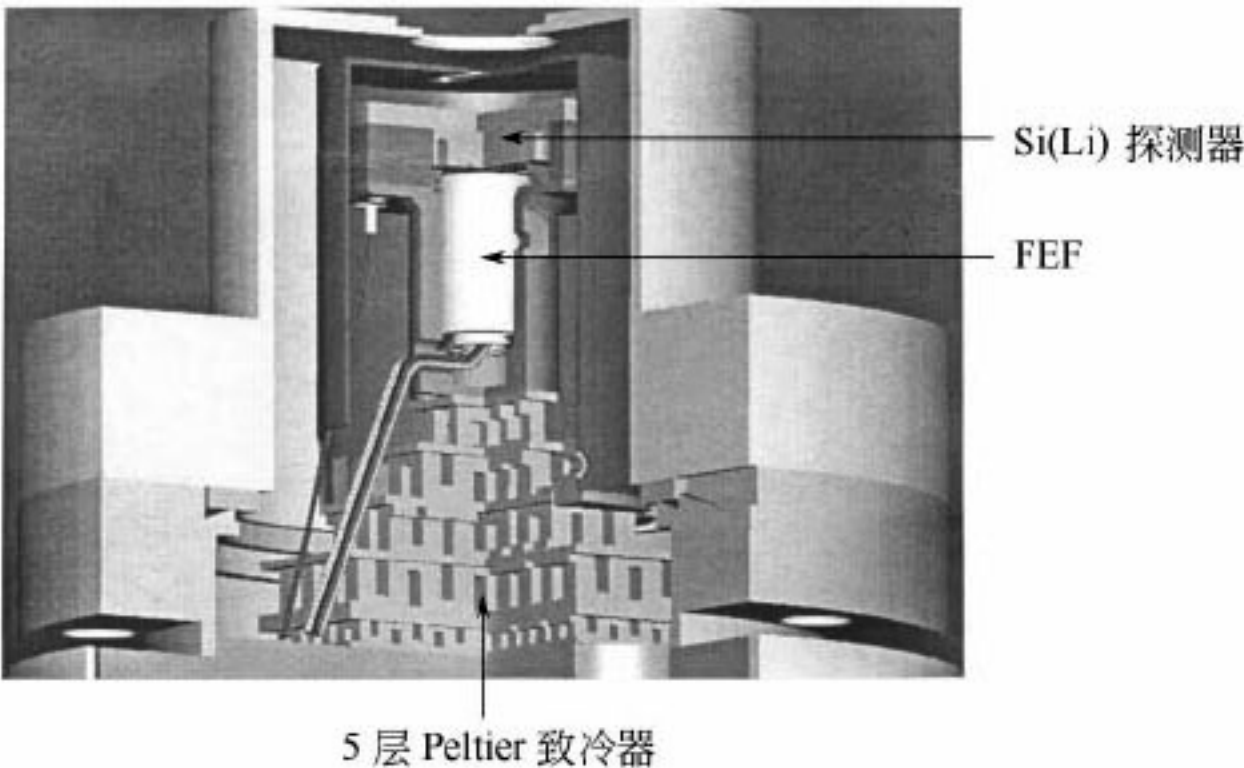


图 5-8 ARL 探头的构造

表 5-2 正比计数器、闪烁计数器和固体计数器的主要性能

性 能	正比计数器	闪烁计数器	固体探测器
	封闭;流气		
放大倍数	$\approx 10^6$	$\approx 10^6$	
一个 X 光子产生的电子数	305	161	2 116
输出脉冲幅度/V	$\approx 10^{-3}$	$\approx 10^{-3}$	
适用波长范围/nm	0.03~0.4;0.07~1 或更大,长波段性能较好	0.01~0.4 短波段性能较好	>0.04
最大计数率/cps	10^5	10^6	10^4
本底/cps	≈ 0.5 ;~0.2	≈ 10	
能量分辨率/% (FWHM/平均脉冲高度)	$\approx 15(\text{Cu K}\alpha)$	$\approx 45(\text{Cu K}\alpha)$	$\approx 5(\text{Cu K}\alpha)$

五、阵列探测器

上述的固体探测器是单点探测器，也就是说，在某一个时候，它只能测定一个方向上的衍射强度。如果要测不止一个方向上的衍射强度，就要作扫描，即要一个点一个点的测过来，扫描法是比较费时间的。现已发展出一些一维的（线型）和二维的（面型）阵列探测器来满足此类快速、同时多点测量的实验要求。所谓阵列探测器就是将许多小尺寸（如 50μm）的固体探测器规律排列在一条直线上或一个平面上，构成线型或平面型阵列式探测器。阵列探测器一般用硅二极管制

作。这种一维的（线型）或二维的（面型）探测器，是既能同时分别记录到达不同位置上的 X 射线的能量和数量，又能按位置输出到达的 X 射线的强度的探测器。

（一）一维阵列式探测器

Panalytical 公司（原 Philips 公司）推出了一种一维的阵列式探测器，称为超能探测器（X'Celerator）。它是由 100 个并排排列的像元构成的，每个像元是一个独立的半导体探头，配有自己的计数系统，用此来代替常规的单点探测器，作扫描记录，见图 5-9。从图 5-9 可以看出，扫描过程中每一个方向都要被每一个像元测量一次。如某个方向正好是衍射方向，则这 100 个固体探测器都要记录这衍射方向一次。很显然，它记录到的总强度是这 100 个固体探测器在该方向探测到的强度的总和，约 100 倍于单个探测器记录的数据，灵敏度提高 10 倍。据厂方样本介绍，该探头可记录很高的 X 射线强度而不饱和，最大计数为 4×10^6 ，而且，对温度变化不灵敏，用风冷即可。他们将此探测器与他们常规使用的充氩正比计数器作了对比，以 NIST 的标样 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 板（刚玉、SRM1976）作试验样品，在有相近的衍射线强度和分辨率的情况下，阵列探测器采谱用时只需 111s，而正比计数器需时 176min。此种探测器虽同时记录一个较宽的范围，但分辨率仍很高，标准物质半峰宽小于 0.04° ，这是因为每个像元的尺寸很小，犹如使用了一个很小的接收狭缝。而且它是低噪声的， $<0.1\text{cps}$ 。因而，其灵敏度大大提高，据称可提高 10 倍。

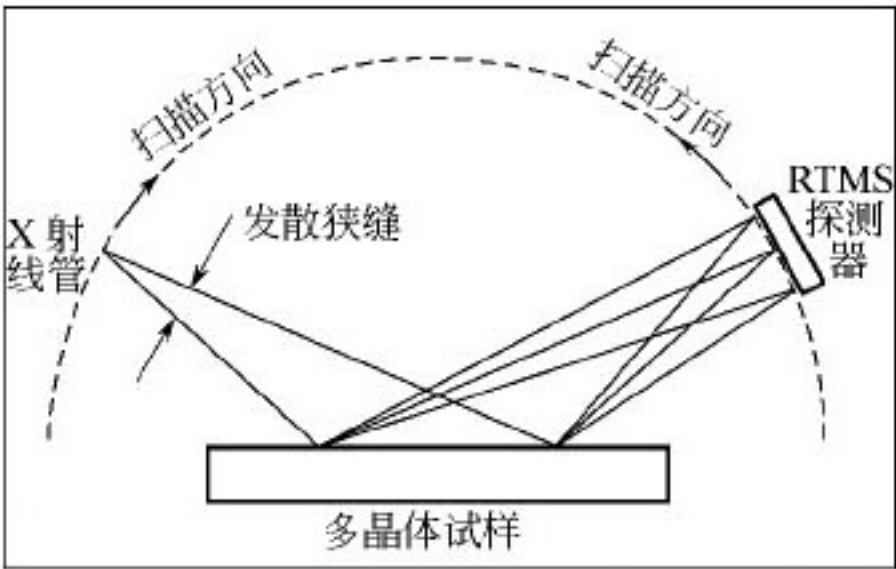


图 5-9 用 X'Celerator 作扫描的示意图

（二）二维阵列面探测器

硅二极管阵列面探测器是一类正在发展的探测器，由于它的一些特性比目前在用探测器（如正比计数器、影像板、电荷耦合装置等）

的性能优越，因而有人预期它可能成为今后 X 射线领域的主要探测器。

这一类探测器是由一个传感器和一个计数系统组装成的，两者都是在硅片上用集成技术制成。图 5-10 所画为美国加利福尼亚大学发表的一个此类探测器的构造示意图^[6]。图 5-10 (a) 示意了双层构造，硅片厚度在 $300\sim 500\mu\text{m}$ 之间。上一层为硅二极管阵列，下一层为计数电路阵列。每一个硅二极管与一个计数电路连接。一个计数电路中包括了一个前置放大器，一个脉冲成型器，一个甄别器和一个 3 位的定标器，示意于图 5-10 (b)。一个硅二极管为一个像元，每个像元的尺寸为 $150\mu\text{m}\times 150\mu\text{m}$ 。由 50×50 个像元构成一块模板，一个探测器由 20×20 块模板并排而成。总尺寸为 $15\text{cm}\times 15\text{cm}$ ，其上有 $1\,000\times 1\,000$ 个像元。

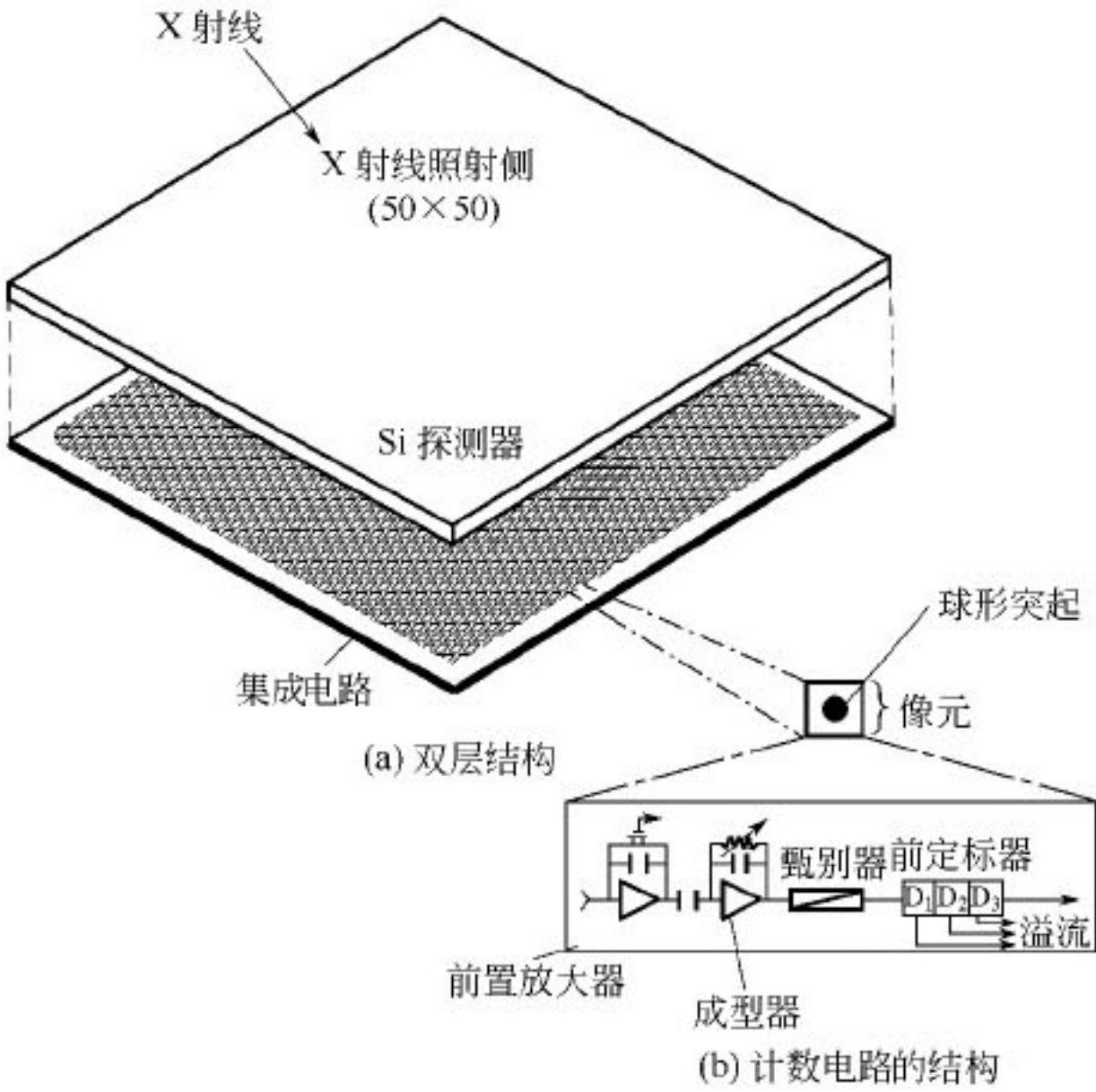


图 5-10 硅二极管阵列面探测器构造示意图

一个 X 射线光子射到探测器上，会被吸收而在硅二极管中激发出与 X 射线光子能量相对应的许多电子——孔穴对（产生一个电子——孔穴对需 3.7eV 的能量），在反向偏压的作用下，电子、孔穴

奔向两极，输出一个脉冲。脉冲进入计数系统，首先被前置放大器放大，然后被成形器成形，在甄别器中与事先设置的脉冲高度阈值比较，超过阈值的就输入定标器计数。三位定标器计满后（ 2^3 个数）即向外存储器输出一个数。其存储地址与二极管的位置相对应，存入脉冲的高度是与入射 X 射线光子的能量成比例的，而脉冲的数目和入射之 X 射线光子数成正比，反映了 X 射线的强度。对此探测器发展了一种平行的连续读出法，故几乎可以不停地进行光子积分。对整个阵列的前置计数器作一次访问只需 $20\mu\text{s}$ 的时间，这也就是该探测器的“死时间”（不能计数的时间）是很短的。

法国的欧洲同步辐射装置也发表过一个类似装置，可参见文献 [7]。此计数器的一个特点是计数线性范围大， $0.1\sim 10^7\text{ c}\cdot\text{像元}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ，读出时间为 1ms 。图 5-11 为利用此探测器所作的山萘酸银（Silver Behenate）的粉末衍射图，共测到 7 个衍射环，强度相差达到 4 个数量级。与第一衍射环对应的 d 值为 $58.38\text{\AA}$ 。

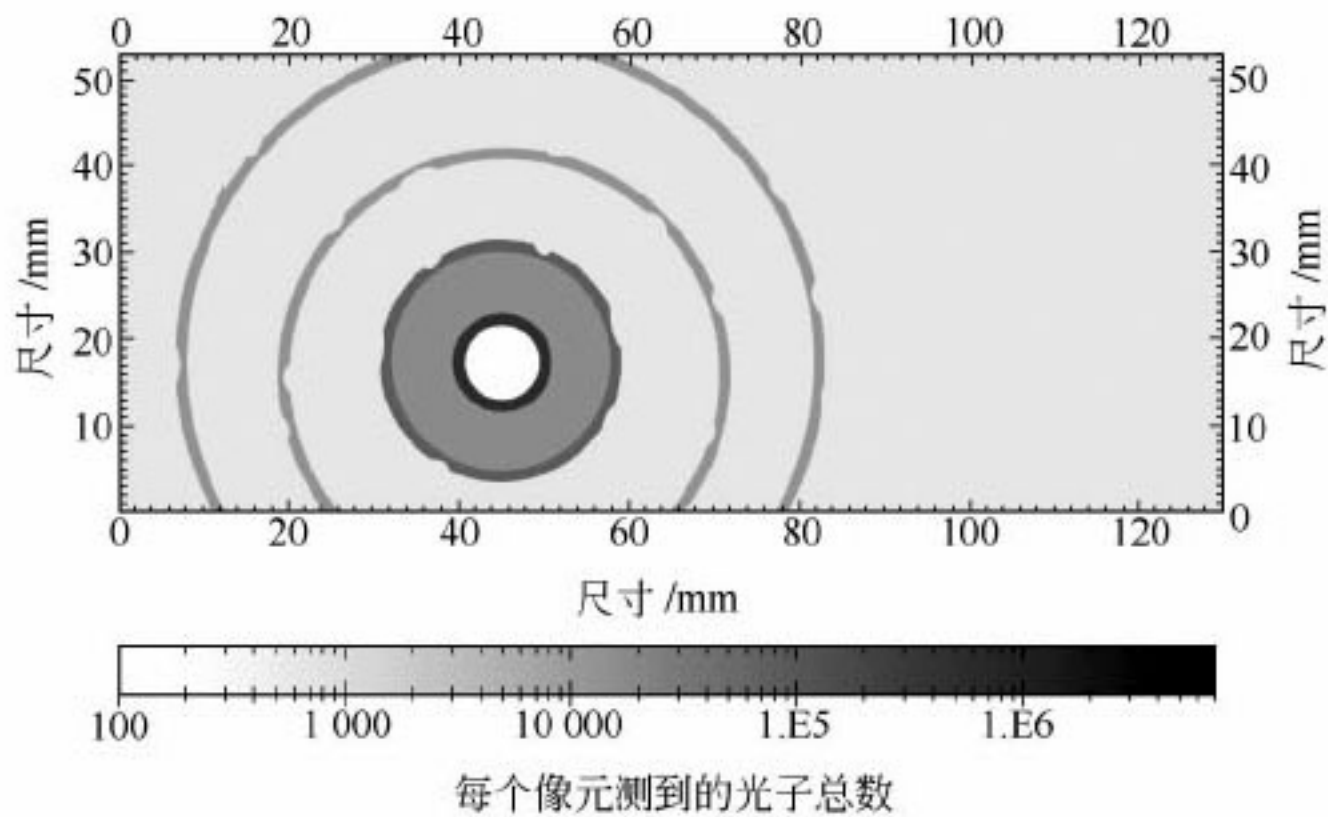


图 5-11 Ag 的粉末衍射图

还有一种构造上略有差异的硅二极管阵列面探测器^[8]，射线不是直接打在硅二极管上，而是打在一个微通道板电子倍增器上，转变为电子脉冲，电子脉冲再打在硅二极管上进行计数。其构造见图 5-12。

此类探测器的性能是不错的，因为（1）硅对常用的 X 射线波段吸收很强， 1mm 厚的硅片对 12keV 的 X 射线可吸收 98% ，因此效率比较高。（2）通过光电效应，每 3.65eV 的 X 射线能量即可产生一个

电子——孔穴对，一个 10keV 的 X 射线光子约可产生 2 740 个电子——孔穴对，与在 CCD 中一个 X 射线光子只能产生 10 个电子来比，其信号要强得多。(3) 探测速度快，电荷从被探知到记录只需几个 ns，而对于 CCD，磷光屏产生信号就需几个 ms 的时间，要慢得多。(4) 线性好，不易使探测到的像发生畸变，而 CCD 会使像发生畸变。但这种探测器的试验费用比较昂贵，其读出的电子学系统相当复杂，因而发展并不快。

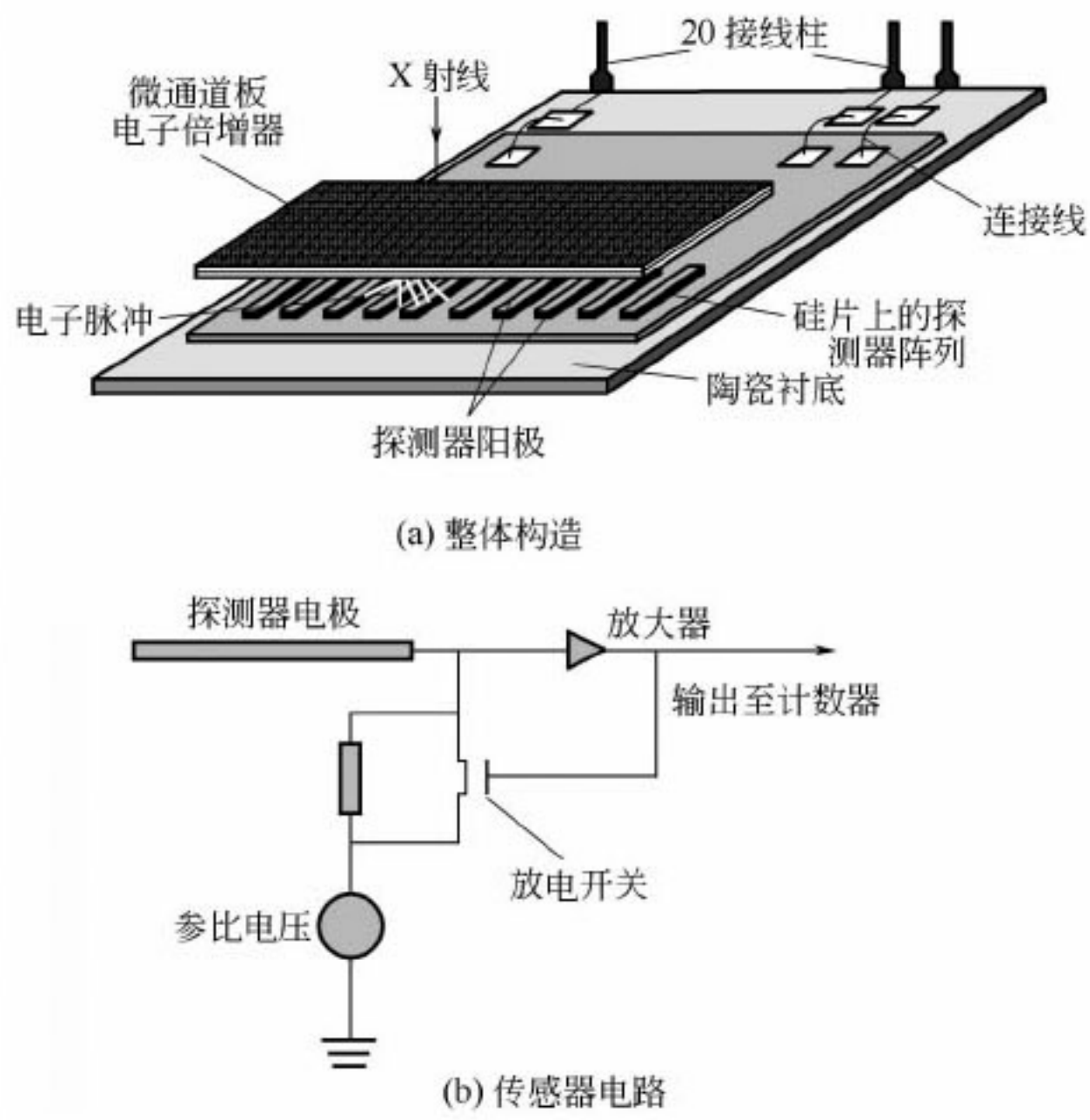


图 5-12 构造示意图

六、位敏探测器

位敏探测器的英文名称是 position sensitive proportional counter，常简写为 PSPC。这是一类和阵列探测器类似的进行一维和二维记录的探测器，不过计数器原理不同，在此是通过气体原子电离达到探测目的的，本质上就是一个正比计数器。

(一) 一维位敏探测器

1. 延迟线构造

位敏探测器在探测到来的 X 射线光子的能量和数量的同时还要能定出它们在一维方向或二维平面内的位置。因此，这一类探测器除必须有线形或面形的正比计数管外，另一关键部件是能确定信号来到的位置的装置，最常用的就是延迟线。图 5-13 是一种典型的一维位敏探测器的构造示意图。

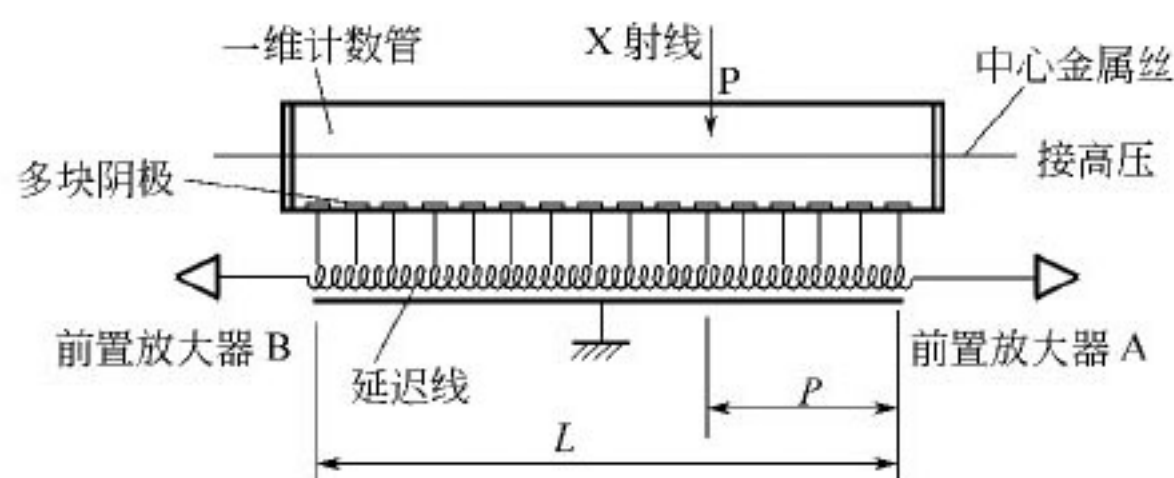


图 5-13 一维位敏探测器的构造示意图

此探测器是一个一维的充气正比计数管，中间是一根金属的阳极丝，阴极不再是一个筒，而是与阳极丝平行、等间距排列的许多金属小条。在计数管外有一根螺旋状的延迟线，各阴极等距离连接在延迟线上，在延迟线的两端各有一个前置放大器。当有一个 X 射线光子在 p 位置射入计数管，它就会使 p 位置上的气体原子发生电离，产生电子和正离子，在电场的作用下奔向两极。由于是工作在正比计数管的范围，它们只能在离子或电子前进的方向上使其他的原子也发生电离，产生局部“雪崩”，而不影响管子的其他部分。电子在中心阳极丝的 p 位置上产生一个负脉冲，而在以 p 为中心的几个阴极上会收集到感应电荷。这一电荷脉冲将从连接着的延迟线的两端输出。这一脉冲到达 A、B 端的时间将是不同的，与位置 p 有关。设单位长度 (mm) 延迟线造成的延迟时间为 D (ns/mm)，信号到达 A、B 端的时间分别为 T_A 、 T_B ，则

$$T_A = Dp, \quad T_B = D(L - p) \quad (5-1)$$

式中， L 为延迟线长度。从式 (5-1) 可得时间差：

$$T_B - T_A = D(L - 2p) \quad (5-2)$$

故从此时间差即可定出 X 射线光子的位置 p 。若 $p > L/2$ ，则按式 (5-2) 计算得到的时间差将是负的。为了避免数据处理上的麻烦，可

以给 T_B 加一个不变的延迟时间 DL 。也即 $T'_B = T_B + DL$ 则

$$T'_B - T_A = 2D(L - p) \tag{5-3}$$

总是正值了。

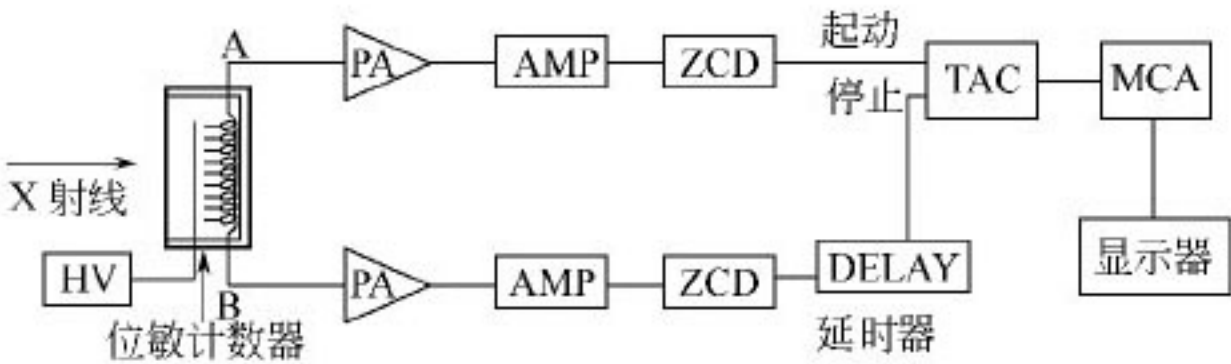


图 5-14 PSPC 读出装置的方框图

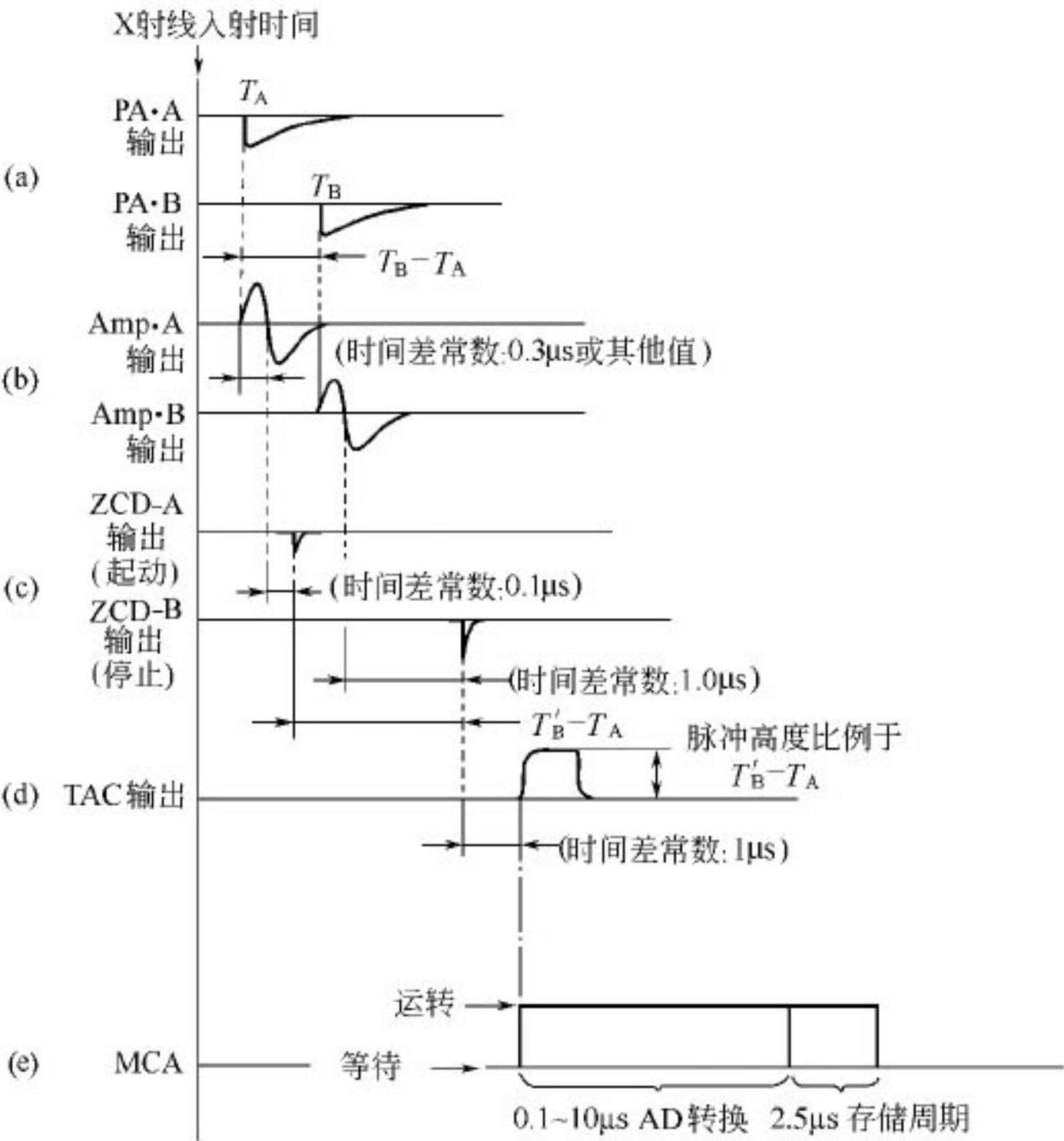


图 5-15 信号输出变化的时间图

图 5-14 是读出装置构造的方框图。图 5-15 为对应的信号输出变化的情况。从延迟线 A、B 输出的电荷脉冲首先经过各自的前置放大器

(PA) 将其转变为电压脉冲并放大, 见图 5-15 (a)。然后进入各自的主放大器 (AMP), 在此除了放大信号以外还有对脉冲进行微分的作用, 微分曲线见图 5-15 (b), 曲线上的零值与 (a) 中脉冲的极值对应。使零值与 (a) 中脉冲的起始时间相差一个固定的值, 在图 5-15 (b) 上为 $0.3\mu\text{s}$ 。将微分曲线送入各自的零交叉鉴别器 (zero-cross discriminator, ZCD), 若将微分曲线上的零位定为脉冲的位置, 则当 ZCD 的输入为零时, ZCD 向其后的时间——振幅转换器 (time to amplitude converter, TAC) 输出信号, 见图 5-15 (c)。(c) 中信号的时间坐标与 (b) 中也相差一个常数, 在图中, 对 A 端设定为 $0.1\mu\text{s}$, 对 B 端设定为 $1\mu\text{s}$, 后者是通过图 5-14 中的延时器 (delay) 来实现的。造成的时间差为 $(T'_B - T_A)$ 。这两个信号分别输入 TAC, A 端 ZCD 的输出信号使 TAC 起动, B 端 ZCD 的输出信号使 TAC 停止。TAC 依据时间差输出一个脉冲, 其脉冲高度正比于时间差 $(T'_B - T_A)$, 见图 5-15 (d), 据此可以定出进入探测器的 X 射线光子的位置, 在其后的多道分析器 (MCA) 中相应的位置记上一个数, 见图 5-15 (e)。

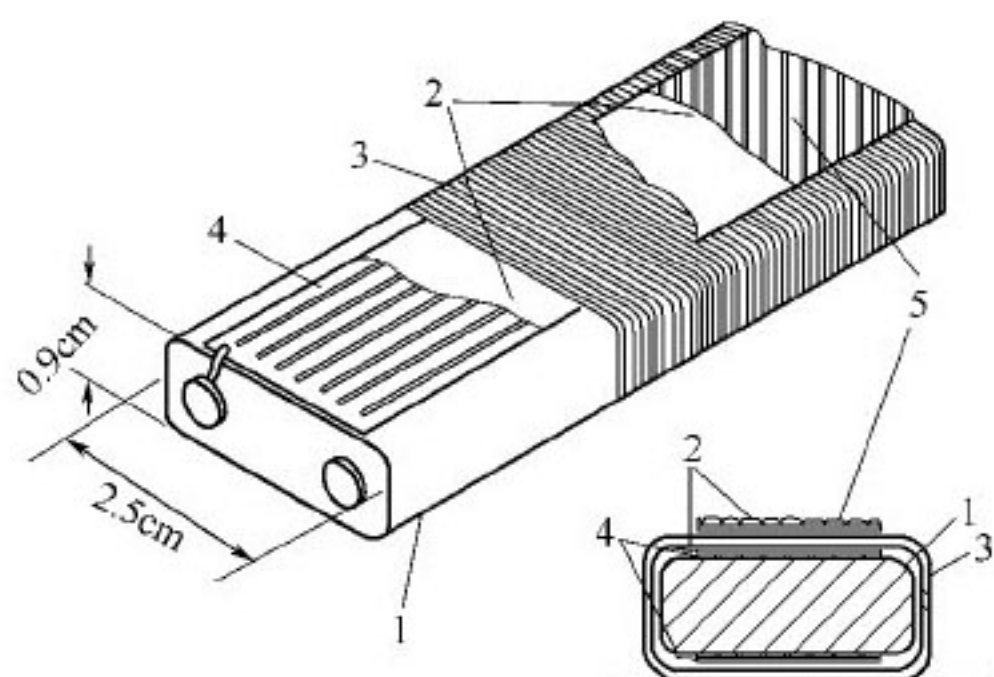


图 5-16 塑料芯延迟线构造

1—铝条；2—聚酯膜；3—铜丝绕圈；4—铜条；5—铜或铝带

在此种探测器中, 延迟线是一个重要的部件, 要求单位长度延迟线造成的延迟量比较大, 如 $200\text{ns}/\text{cm}$, 同时在整个长度范围内应该均匀。延迟线的样式和用的材料是各式各样的, 有用陶瓷作线芯材料的^[9], 也有用塑料的^[10]。图 5-16 为以塑料作线芯的构造图。线芯为一截面为矩形 (如 $9\text{mm} \times 25\text{mm}$) 的铝条 (如长 550mm)。在两侧各粘贴有 8 根平行排列的铜条, 铜条阔 1.8mm , 条间距离为 0.3mm 。这些铜条是内导体, 其外复一层厚 $25\mu\text{m}$ 的聚酯 (mylar) 膜, 膜外

用铜丝绕圈，此为外导体。内、外导体和其间的 mylar 膜构成一个电容。在铜线圈的一个侧面再复一层 mylar 膜，在膜上再粘贴上金属带（铜或铝带）。这种延迟线具有位相补偿的作用。

2. 直接读出构造

现在还在发展一种不用延迟线的位敏探测器，其阳极不是从一端到另一端的一根金属丝，而是许多平行排列的丝或条。图 5-17 是 Menk 等提出的一种一维探测器的构造示意图^[11]。最上面是阴极，中间网状的是气体增益装置（Micro CAT），下层是密排的许多涂金的阳极条，在 20mm 的总长度中有 128 根阳极条，间距为 $150\mu\text{m}$ 。每根阳极条直接与芯片上的某个确定的记录单元相连，该单元只记录该阳极条测得的信号，从记录单元的位置可以知道 X 光子到达的位置。这 128 根阳极条分成 2 组，每 64 条与一块芯片相连。可以每 100s 计数一次。计数结果再输出到一个多路调制器。这类探测器的角度分辨率一般由条、丝间的距离决定，但利用一定的算法，可以使空间分辨率比阳极条间的距离更小，提高了定位准确性。

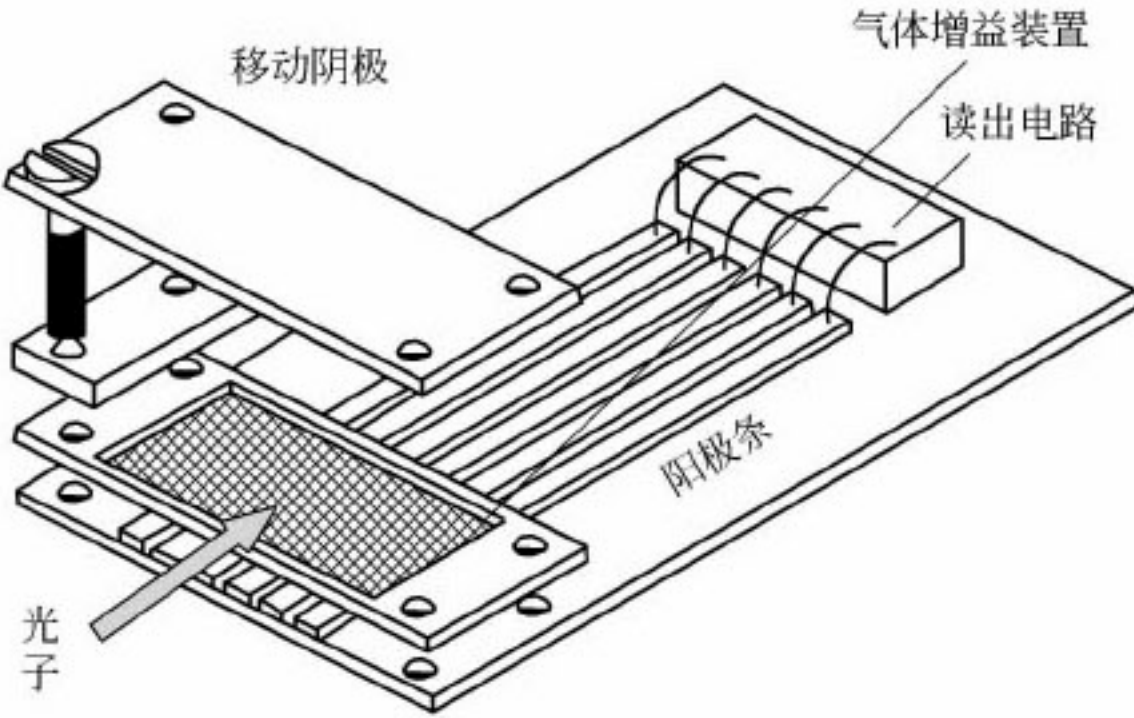


图 5-17 非延长线一维位敏探测器的构造示意图

3. 一维位敏探测器的种类

(1) 小角度范围

这一类位敏探测器的长度不大，所对的角度范围约在 $3^\circ \sim 5^\circ$ (2θ)，如图 5-18 中所示。探测器的有效宽度仅 20mm。这类探测器一般用于小角度散射或扫描型多晶体衍射中。由于小角度散射测量的角度范围不大， 5° 就够作同时测量了。对多晶体衍射中的某一个衍射方向，在扫描过程中，探测器上的每一个像元都要经过这一方向，作出

测量。因而，此点的衍射总强度将是各像元在经过此方向时测得的强度之总和，提高了测得的总强度，相应地提高了测得强度的准确性或可加快扫描速度，缩短实验时间。图 5-18 是德国 Stoe 公司生产的三种位敏探测器，使用的是延迟线构造。中间一个是短直线型的，对应的角度范围在 $4^{\circ}\sim 7^{\circ}$ 之间，由样品与探测器间的距离决定。左右两个均为弯曲型，左一个曲率半径为 130mm，右一个为 220mm，它们所对的张角在 $40^{\circ}\sim 45^{\circ}$ (2θ)。



图 5-18 Stoe 公司生产的三种位敏探测器

日本理学公司和其他一些公司也都有类似的产品供应市场。

(2) 宽角度范围

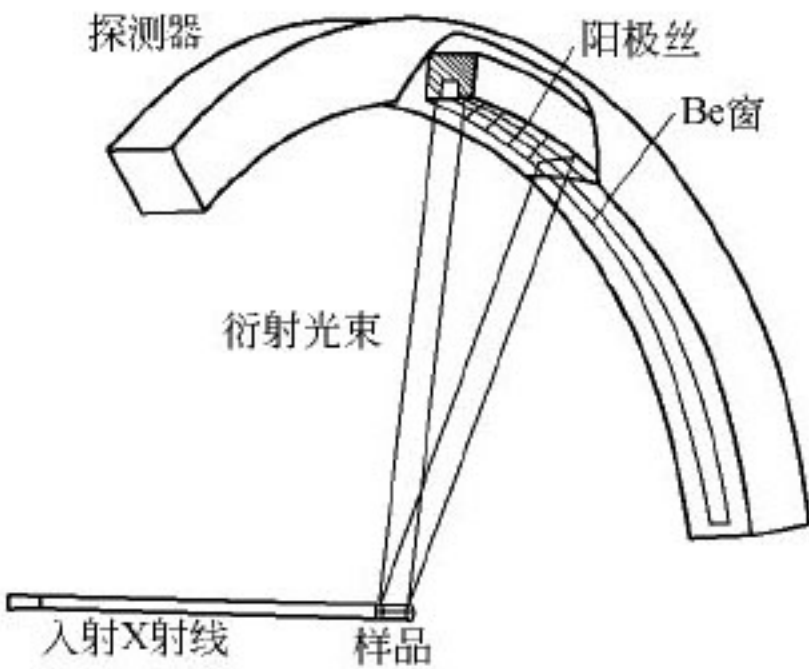


图 5-19 1D-160 位敏探测器的构造示意图

此类位敏探测器所对的角度范围相当大，可以达到 120° (2θ)，甚至 160° (2θ)，几乎覆盖了整个多晶体衍射谱的 2θ 角度范围。图 5-19 是 Aulchenko 等制造的一种大角度范围的位敏探测器，其所对张角可达 160° (2θ)^[12]。阳极是由许多段阳极丝平行排列成弧状，每段长 50mm，间距 1.2mm。阳极、阴极间距离约 2mm，工作气体是 $\text{Xe}+20\%\text{CO}_2$ ，工作压力为 3atm^①，对 60keV 的 X

① 1atm= $1.013\,25\times 10^5\text{ Pa}$ ，下同。

射线的量子效率约 30%，对衍射常用的、小于 10keV 的 X 射线，则量子效率要高得多。图 5-20 为一种由原 Enraf-Nonius 公司生产的、配用此类探测器的商品多晶体衍射仪。从照片上可以看到，所用探测器是 Inel 公司生产的 CPS-120 探测器，它所对的张角为 120° (2θ)。

这种探测器适用于 Debye-Scherrer 衍射几何，其中用的样品不是 Bragg-Branteno 型衍射仪中用的平板状样品，而是细条形，复杂的二圆测角器用不到了，只有一个简单的样品旋转台，仪器的结构变得非常简单。这样得到的衍射谱上的衍射峰形比较对称，比较适合于做峰形拟合分析。这种宽角度范围探测器可以同时记录所有的衍射线，如果光源足够强，它可以在极短的时间内获得一张衍射谱，可作时间分辨的动力学研究。在第三章介绍 Bede 公司的细聚焦高亮度 X 射线源时，曾介绍过将高亮度 X 射线源与此种宽角度位敏探测器结合作水泥水化的动力学研究的结果。如将此种探测器与强的白光 X 射线源相结合，则也可以作快速的能量色散 X 射线多晶体衍射。它的用途是很多的。



图 5-20 CPS-120 多晶体衍射仪

(二) 二维位敏面探测器

1. 原理

二维位敏面探测器的计数原理还是正比计数器的原理，因是二维的，因此在构造上和读出系统上比一维的更复杂。

2. 构造举例和应用

图 5-21 是一种利用延迟线作读出系统的二维多丝正比面探测

器^[13]。该探测器有 3 组平行的金属丝，上下两组相互垂直，是接地的阴极丝，用直径为 $50\mu\text{m}$ 的较粗的金属丝做成。每一组配有自己的延迟线，它所用的延迟线与图 5-16 所示的基本一样，因而可以从 X、Y 两个坐标来确定 X 射线光子进入面探测器的位置。中间的一层是在与上下两层斜交 45° 的方向排列的，由直径为 $15\sim 25\mu\text{m}$ 的较细的涂金的钨丝做成，接正高压，是为阳极。各面网内细丝间的距离为 $1\sim 3\text{mm}$ ，而面网间距离在 $3\sim 10\text{mm}$ 间可变。由入射 X 射线光子引起的电子“雪崩”在此形成信号脉冲，通过共同的总线输出，以获得脉冲高度的信息。

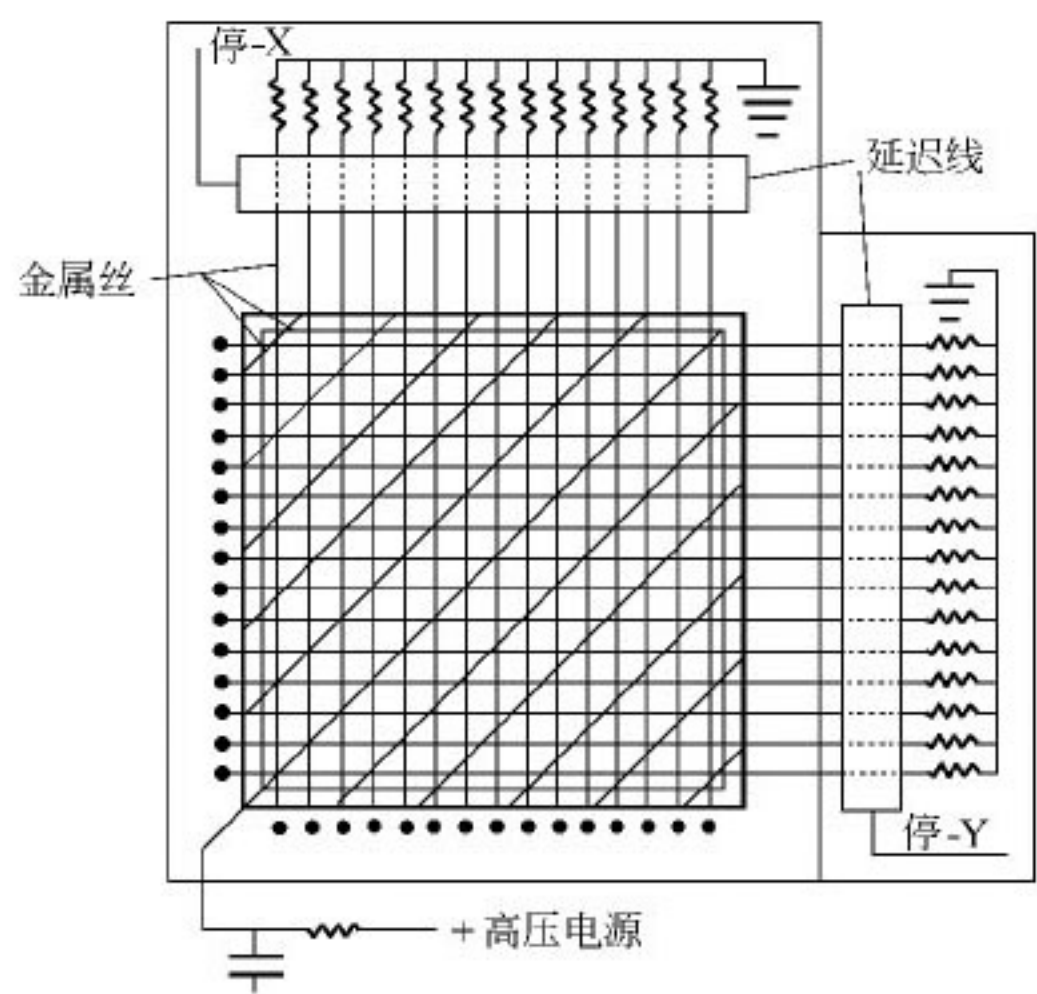


图 5-21 一种利用延迟线定位的二维多丝正比面探测器的构造示意图

图 5-22 是一种利用阳极直接读出的二维多丝面探测器^[14]。其构造与图 5-17 介绍的一维直接读出位敏探测器类似。上面是一个可移动的阴极、中间的一个具有微孔的面网是将由 X 射线光子造成的初级电子进行电荷放大的气体增益结构（放大于右上图）。微孔的左边有很强的电场，其放大倍数可在 $1\sim 10^4$ 之间调节。下层的阳极板是用特殊的电阻材料在陶瓷基板上印刷出来的，用低电阻的材料将其划分成为 $4\text{mm}\times 4\text{mm}$ 的小方块，这些低电阻线的宽度为 $100\mu\text{m}$ ，在每个小方块的 4 个角上，两根低电阻线交叉构成一个 $300\mu\text{m}\times 300\mu\text{m}$ 的节点（放大于右下图），这个节点是为读出节点，连接到低阻抗的放

大器上。在小方块内收集到的电荷流向低电阻的边线，从相邻的角节点输出。这 4 个角节点上输出的信号振幅的大小是不同的，利用线性内插可以计算出 X 射线打击点的位置。这样一个 $4\text{mm} \times 4\text{mm}$ 的小方块可以划分为 20×20 个像元，故每个像元的有效尺寸为 $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ 。整个探测器的有效尺寸为 $28\text{mm} \times 28\text{mm}$ ，也即有 7×7 个小方块，有 140×140 个像元， 8×8 个读出节点。图 5-23 是用上述探测器记录的磷脂的衍射图，由于探测器面积小，图是由 6 幅图拼成的。

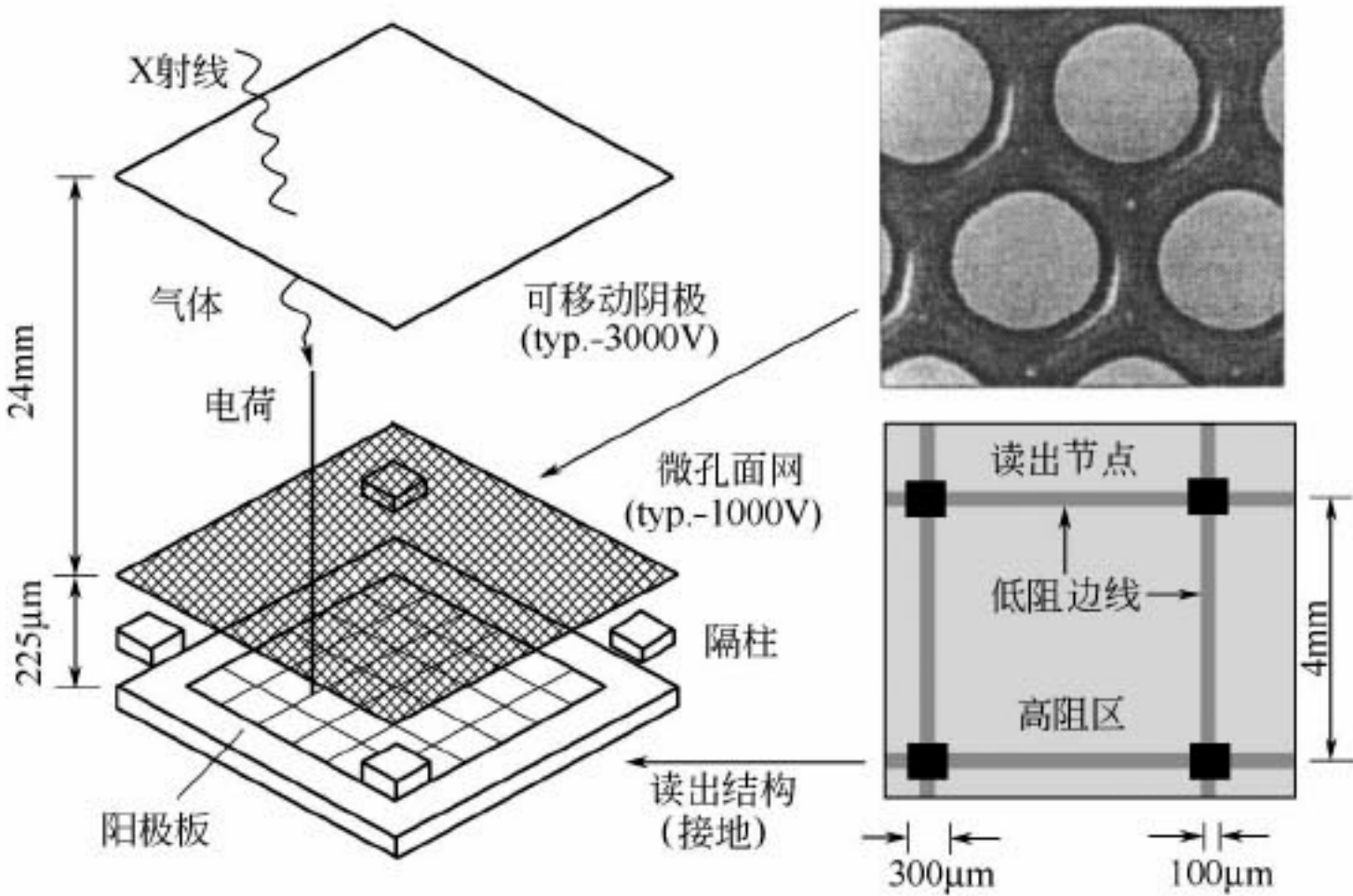


图 5-22 一种直接读出的二维多丝正比面探测器的构造

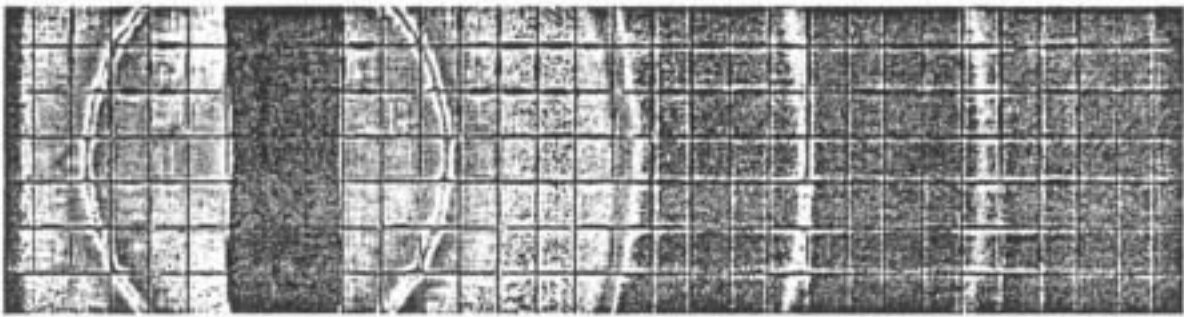


图 5-23 磷脂的衍射图

布鲁克公司推出一种商品化的多丝正比面探测器，其构造见图 5-24 (a)。其成像面积直径为 11.5cm ，像元数量为 1024×1024 ，其量子效率 $> 80\%$ (对 8keV X 射线)，适用的能量范围为 $3 \sim 15\text{keV}$ ，动力学范围为 $0 \sim 10^6$ 。图 5-24 (b) 为用此探测器所作 Al_2O_3 陶瓷衍射图。衍射圆弧由不连续的衍射点构成，反映了

二维情况，是二维探测器的一个优点。图下部分框中的连续实线为径向扫描得到的积分谱。

此类计数器的令人不能满意的方面有：①由于正离子在阴极中和得比较缓慢，因此计数率一般不会大于 $10^4 \text{ c} \cdot \text{s}^{-1} \text{ mm}^{-2}$ 。②由于丝的重力作用，丝会下垂，因此不能做大。③其空间分辨率是由排丝的密度决定的，要相邻丝间距离小于 1mm 是困难的。鉴于以上几点，此类计数器与实验室常规光源配用是合适的，不太适合与高强度的同步辐射光源配合使用。

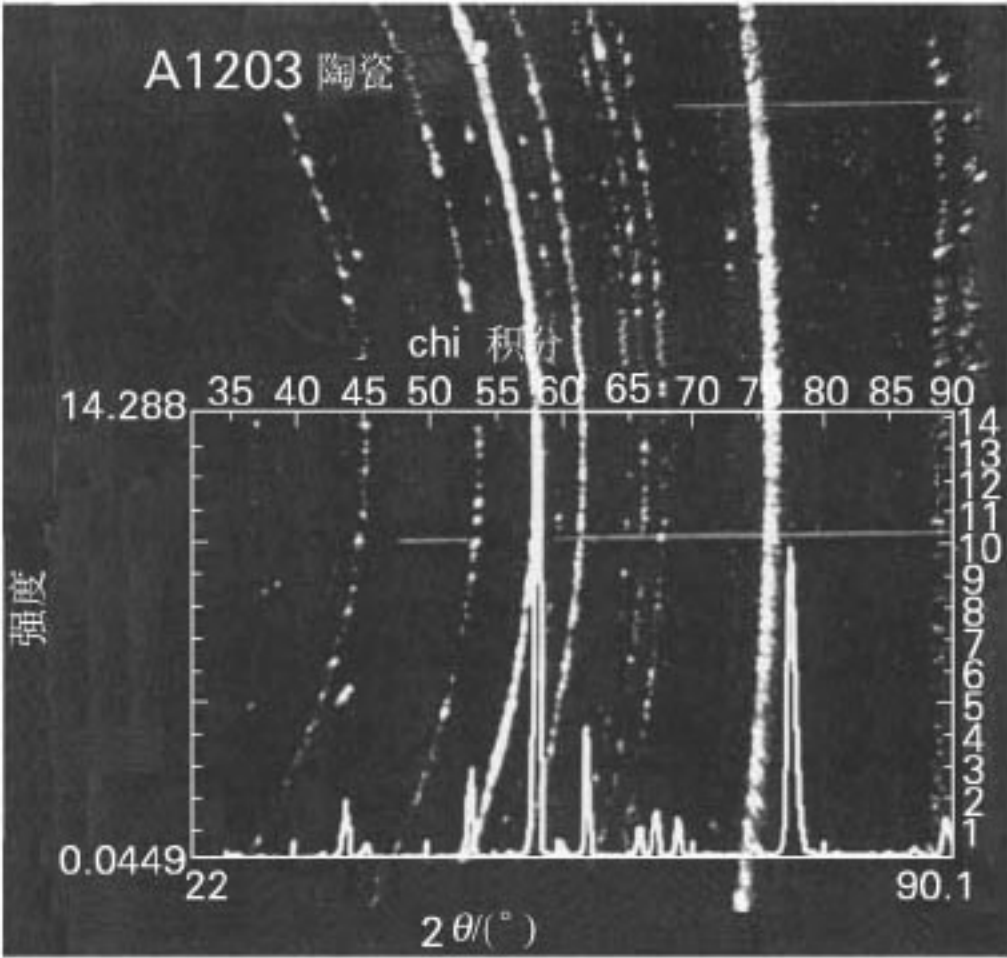
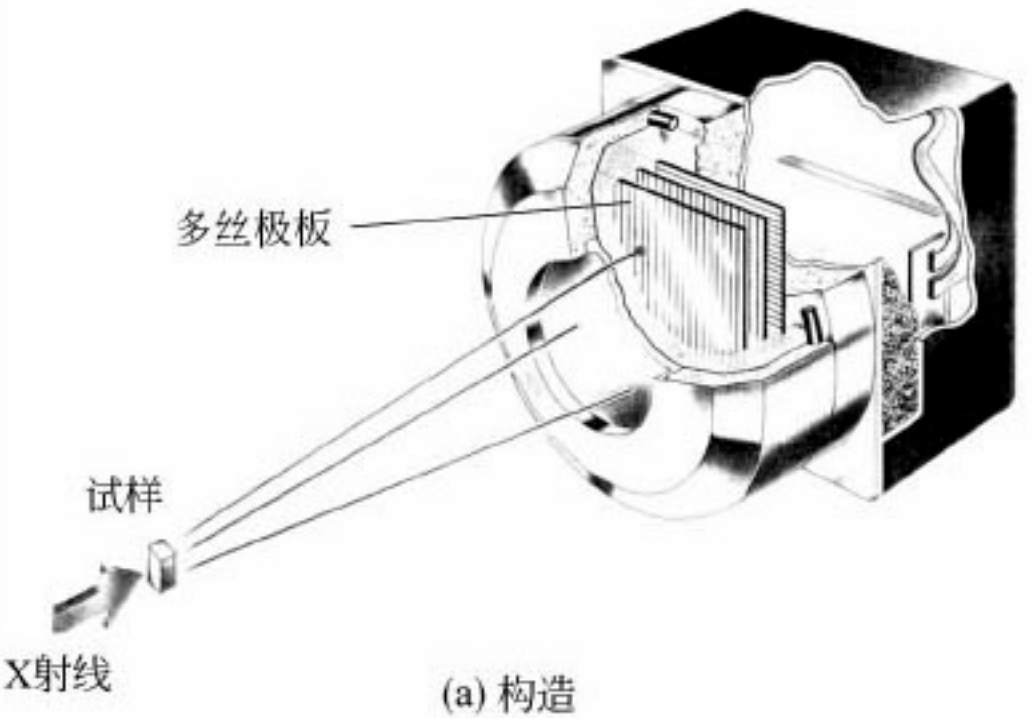


图 5-24 西门子 HI-STAR 面探测器

七、影 像 板^[15,16]

影像板的英文名称为 imaging plate，常缩写为 IP。

(一) 影像板的计数原理

影像板是在厚度约为 0.5mm 的塑料薄膜上涂一薄层（约为 $150\mu\text{m}$ 厚）光激发磷光体——掺铕的卤化钡（ $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ ）造成的，见图 5-25。

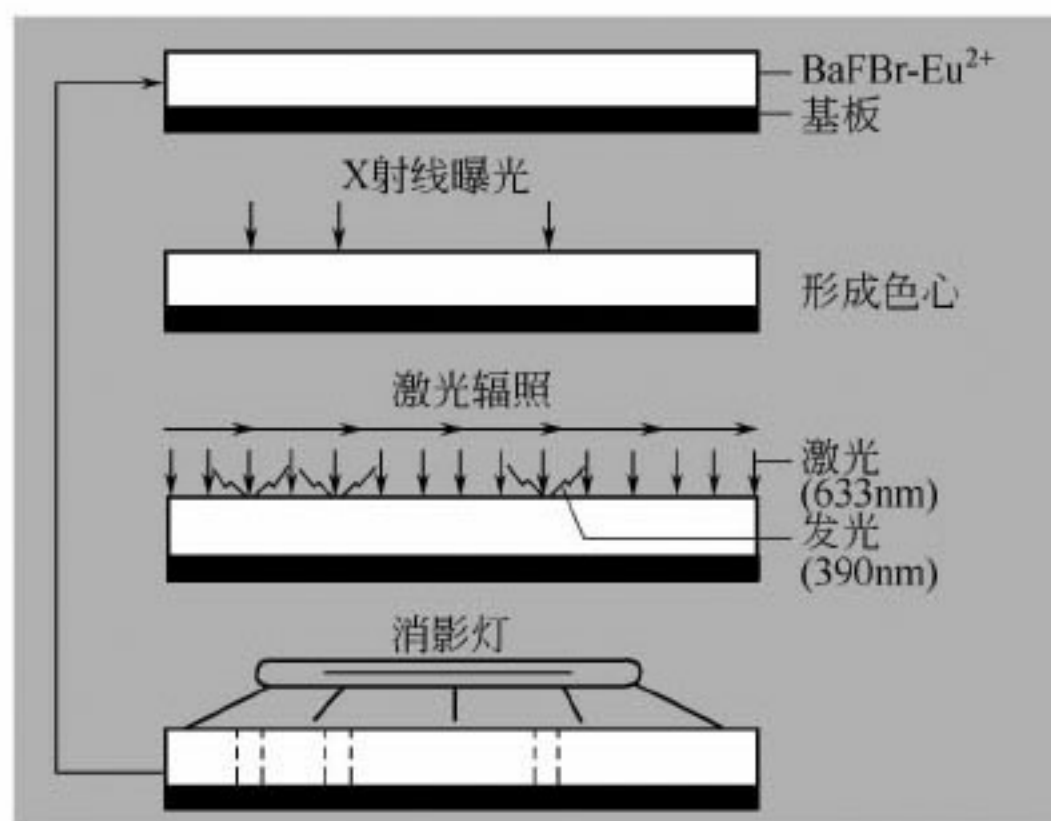


图 5-25 影像板构造示意图

当 X 射线照射到板上时，X 射线光子会使 Eu^{2+} 进一步电离为 Eu^{3+} ，被电离的电子进入磷光体的导带，然后被溴（Br）原子空位所俘获，形成一个临时的色心，叫做 F 中心，这就形成了潜像，相似于照相底片形成潜像的过程。如用可见光辐照曝光过的影像板，被 F 中心俘获的电子会被释放重新进入导带，使 Eu^{3+} 变回 Eu^{2+} ，在此过程中发出一个光子，此光子的波长约为 390nm。用光电倍增管探测这些光子，记录下其位置，就得到了影像板上潜隐着的 X 射线图谱，见图 5-25，这一过程与照相底片的显影过程相似。为了重复使用影像板，要用强的可见光（消影灯）再照一次显影后的影像板，以清扫残留的潜像。

(二) 影像板的特性^[17]

利用影像板探测 X 射线有特点。

1. 探测量子效率高

磷光体对 X 射线的吸收系数比较高, 而且其本底很低 (约 3 光子/pixel), 故其探测量子效率 (DQE) 比较高, 对能量为 $8 \sim 20\text{keV}$ 的 X 射线, 量子效率可优于 80% 。图 5-26 中列出了对 $\text{CuK}\beta$ (8.9keV) 及 $\text{MoK}\alpha$ (19.6keV) 的 DQE 曲线, 还并列了 Kodak 的 DEF-5X 光胶片的 DQE , 以作对比。

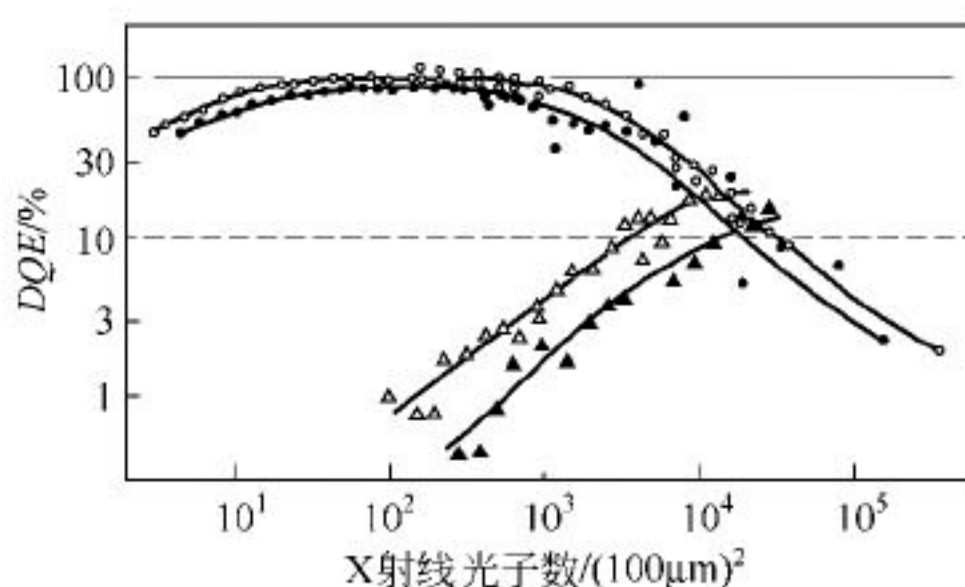


图 5-26 IP 及胶片的 DQE 曲线

•、▲分别为 IP 及胶片对 $\text{CuK}\beta$ 的 DQE 曲线;
○、△分别为 IP 及胶片对 $\text{MoK}\alpha$ 的 DQE 曲线

2. 像元的尺寸比较小

现在常见的像元尺寸为 $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 或更大, 因此分辨率比较高。

3. 线性范围比较大

可达 10^5 光子。而且, 响应的均匀性好。

4. 探测面积大

整个探测器的面积可以做得比较大, 如 Mar research 公司生产的 Mar345, 可用面积的直径达 345mm; Rigaku 的为 $30\text{cm} \times 30\text{cm}$ 。

5. 可重复使用

6. 读出时间短

可见光照射使 F 中心释放电子的过程是很短的, 约 $80\mu\text{s}$, 因此, 整块板的扫描读出时间只要几十秒钟到数分钟, 比照相底片显影短得多, 故可以连续进行实验探测。但它的读出时间比之后面要介绍的 CCD 是比较长的。图 5-27 为日本理学电机公司生产的一种具有 2 块影像板的 R-AXIS-Ⅱ 型衍射装置的原理图^[18]。在一块板进行曝光时, 可对另一块已曝光板进行显影及清扫, 以准备在下一次曝光中使用,

可在很短的时间内切换曝光板，达到连续曝光的目的。

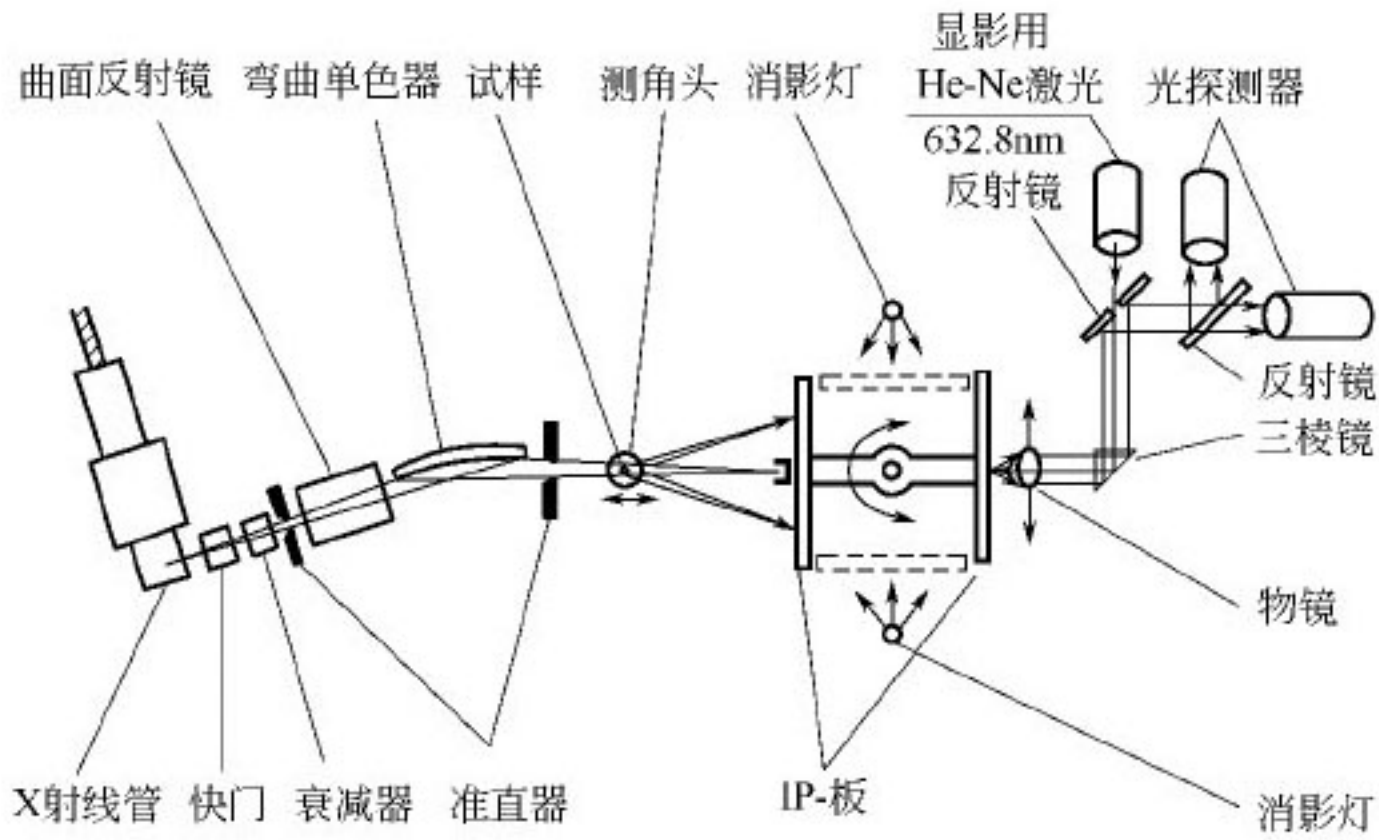


图 5-27 两块影像板的衍射装置

原日本的 MAC Science 曾经推出可装 6 块，甚至 8 块 IP 板的衍射装置 DIP-220^[19]。其构造示意于图 5-28。此装置主要用在如高聚物的结晶过程等时间分辨研究。

7. 容易加工

可以是平板形或成圆筒形，与照相底片类似。在多晶体衍射中，常将 IP 板做成以样品为轴心的圆筒状或弧形，与通常的粉末相机类似。利用它对 X 射线响应快的特性，常被用来做时间分辨动力学研究。图 5-29 (a) 为一此种装置的示意图^[20]。在 IP 板之前

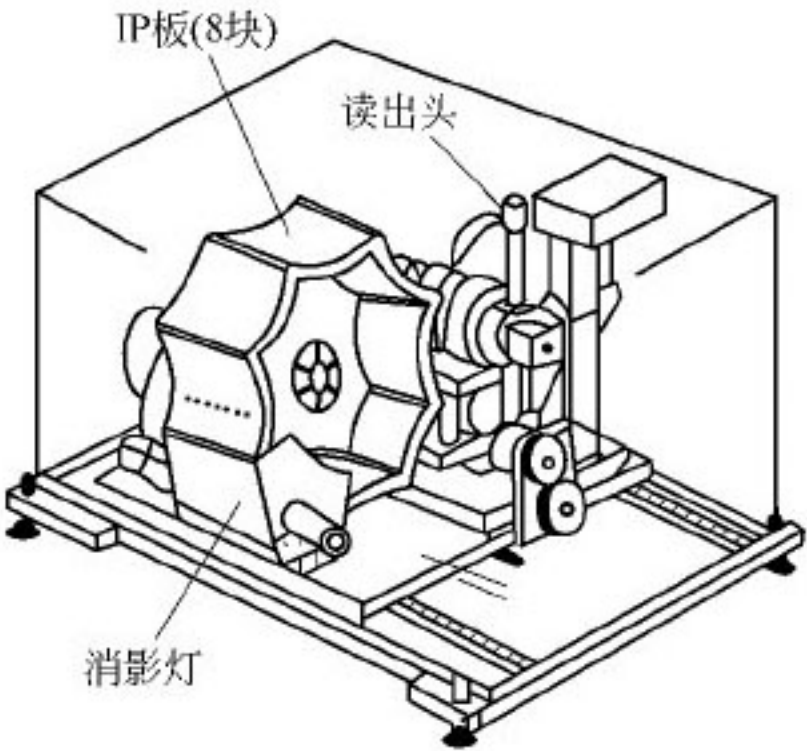


图 5-28 DIP-220 多块 IP 板衍射装置

有一金属挡板，上开一狭缝，只有透过狭缝的衍射线能到达 IP 板，从而被记录。IP 在狭缝后作连续平移，则不同时间的衍射谱被平行连续记录在 IP 板上。图 5-29 (b) 为利用类似装置记录的铁板镀锌过程中的相变化。上图为温度的变化，先升温，在熔点后升温就很少

了。下图为对应的衍射图变化，熔点前锌膨胀，衍射线位置移动，达熔点熔化，无衍射线，以后出现反应，生成的合金随温度升高发生 ζ 向 δ 向 Γ 的相变。

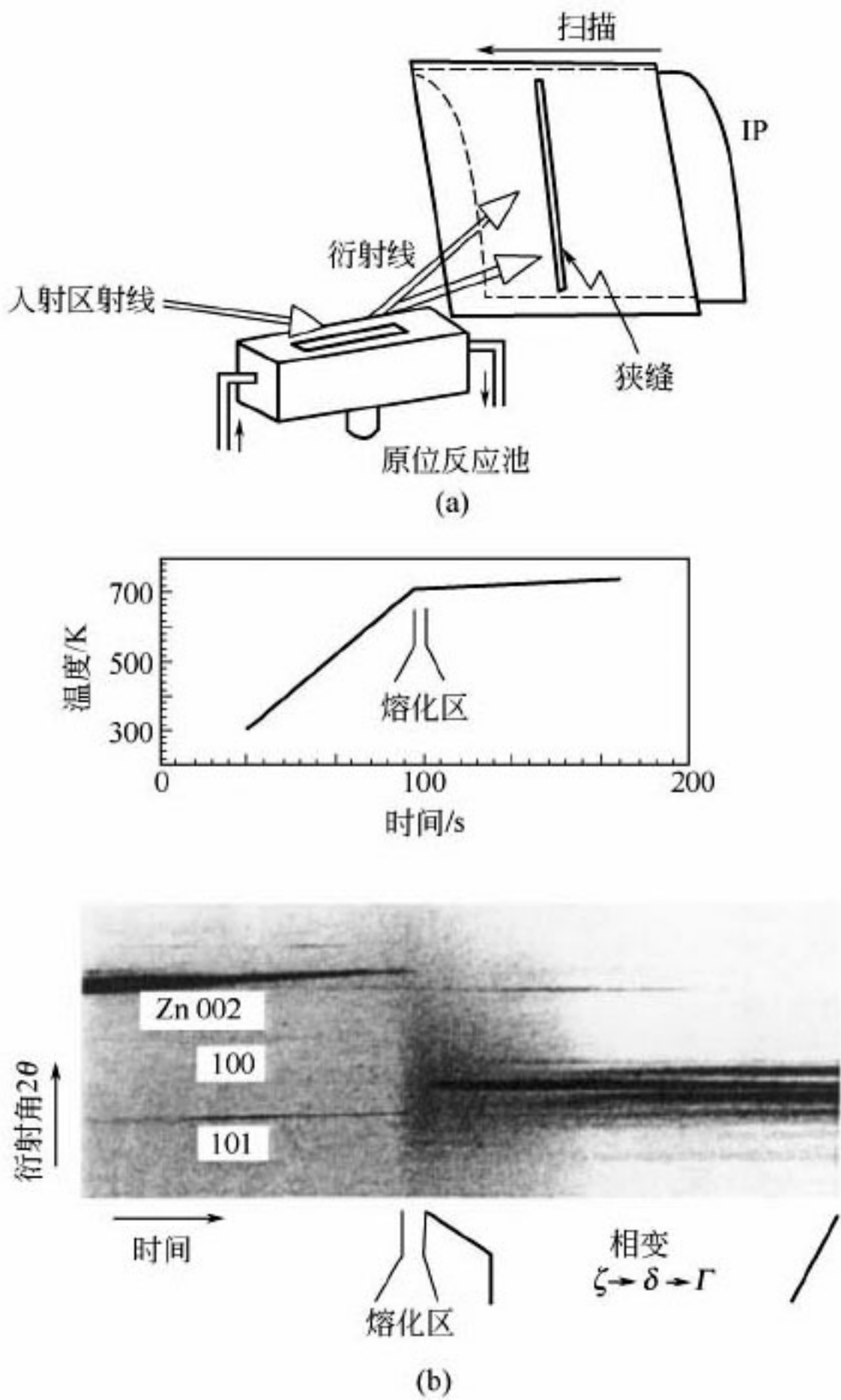


图 5-29 圆筒状影像板的衍射装置

IP 的一个缺点是，如果不及时显影，则其潜像会慢慢的衰退，如果将有潜像的影像板放置 2 个月再显影，如保存温度是 0°C ，则会减退 10%；如保存是 20°C ，则减退达到 46%；如保存在 40°C ，则可

减退 87%。影像板在曝光后最好及时显影，不要放置。

影像板不仅在多晶体衍射中应用，还广泛使用于单晶体衍射及医学成像中，它还可以作为紫外光及中子的探测器。

八、电荷耦合探测器

电荷耦合探测器的核心部件为电荷耦合器件，其英文名称为 charge coupled device，缩写为 CCD。

CCD 实际上是由半导体光敏材料制成的阵列式集成电路。其基本元件可以是金属氧化物半导体电容（MOS）或 PN 结型的光电二极管。

（一）CCD 的构造和工作原理^[21]

1. MOS 电容的结构和感光原理

图 5-30 是一个 MOS 电容的结构示意图。是以 P 型半导体 Si 作为衬底，通过氧化，在其表面形成一个 SiO_2 绝缘层，然后再电镀一层金属，为另一电极。半导体-绝缘体-金属形成一个电容，和其他的电容器一样，它也有存储电荷的功能。如衬底接地，在金属板上加一个正偏压，电场会排斥 P 型 Si 中的多数载流子——孔穴，形成所谓的耗尽区。如电子处在耗尽区中，其势能就比较低，可以说耗尽区是电子的一个势阱。偏压越高，势阱就越深，其中能容纳的电子就越多。当势阱中存有电子时，表面势就降低，势阱就减薄。

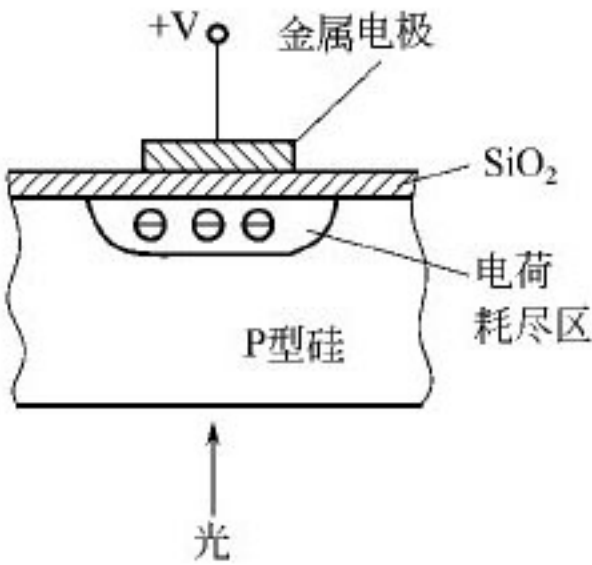


图 5-30 金属氧化物
半导体电容的结构

实际的电荷耦合探测器是一个由大量的 MOS 电容排成的二维阵列面探测器，每一个电容为一个像元。若有 X 光子射入 Si 中，就会产生电子——孔穴对，在电场的作用下，电子就会进入势阱而被储存，形成电荷包。势阱中存储的电子的数目是和照射的 X 光的强弱成正比的。照射到面探测器上各处的 X 射线就在对应位置上的电容中转变为电荷而被储存，整个 X 射线谱成为一个潜像。

2. 潜像的读出

在 CCD 完成曝光，将图谱储存下来以后，下一步是要把潜像读

出来，也就是要将所储存的电荷转移出来。电荷转移的原理可用图 5-31 说明。

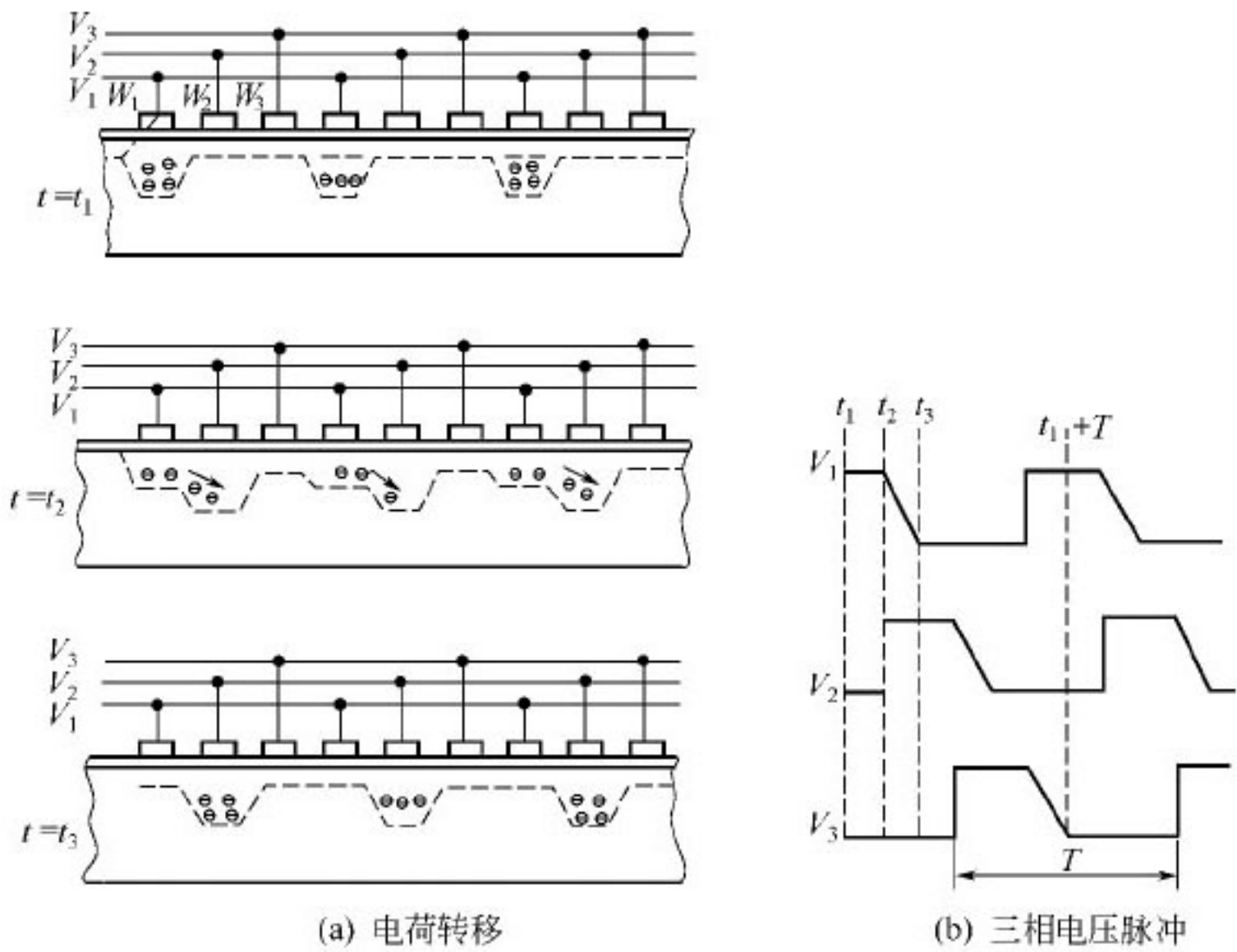


图 5-31 CCD 中电荷转移原理图

将阵列中的各电容分成三组，其连接方式如图 5-31 (a)。对这三组电容 W_1 、 W_2 、 W_3 按一定的顺序给以一定的电压脉冲，电压的变化及相互关系见图 5-31 (b)。在时间 t_1 ， V_1 是高电平，各 W_1 是深势阱， V_2 、 V_3 均是低电平，各 W_2 、 W_3 均为浅势阱，光照产生的电荷在 W_1 内积聚。到时间 t_2 、 V_2 升到高电平， V_3 仍为低电平，而 V_1 开始下降。此时，对应于 V_2 的各电容 W_2 有最深的势阱，而势阱 W_1 的电压已经开始下降，势阱变浅了，故阱中的电子流向 W_2 。到时间 t_3 ，各 W_2 保持高电平，而 W_1 的电压 V_1 已降低到低电平，其中积聚的电荷全部流入到 W_2 。 W_3 仍为低电平。进行一次相似的循环，电荷可以从各 W_2 流向各 W_3 ，这就是电荷在电容间转移的原理。当然，可以不只这样一种三相的方式，如还可以是两相的，不过它们的原理是一样的。对于一个光敏阵列，一般有三种转移读出方式，称为行间转移方式，帧转移方式及帧行间转移方式。

(1) 行间转移 CCD 行间转移 CCD 是由感光的光敏元件列与转

移寄存器列隔列平行排列而成，见图 5-32。完成曝光后，各光敏元件中存储有相应的电荷。在转移驱动电压的作用下，各光敏元件中存储的电荷同时转移到并列的垂直转移寄存器列中，然后在驱动电压作用下，各垂直转移寄存器列依次将列中各单元存储的电荷转移到水平转移寄存器，每转移一个单元，水平转移寄存器接着就输出一次，将它们输出到主寄存器（如计算机）。至全部信号输出，在主存储器中就获得一张完整的衍射图谱。

(2) 帧转移 CCD 从图 5-33 可以看到帧转移 CCD 的构造与行间转移是不同的。光敏元件列与寄存器列不是相间排列的，而是各排列成一个方阵列，这两个方阵列并排排列。在感光以后，光敏阵列中每个元件中存储的电荷同时快速转移到寄存器阵列的相应的存储元中，然后将各列中存储的电荷一行一行的依次转移到水平转移寄存器，一次次的输出至主存储器。这种构造因为光敏元件之间并不插入寄存元件，同样的探测面积中，光敏元件的密度提高了，故分辨率较好，所得像更清晰，灵敏度也更高。而且，存储电荷在瞬间全部转移出光敏阵列，故光敏阵列可更快的投入再次使用。

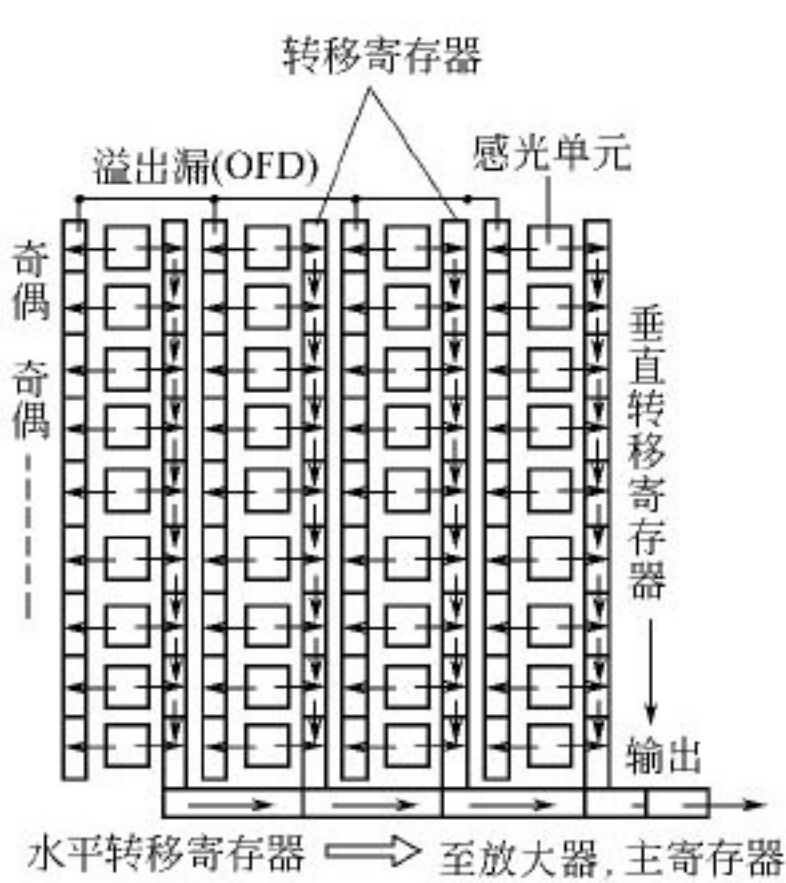


图 5-32 行间转移方式 CCD

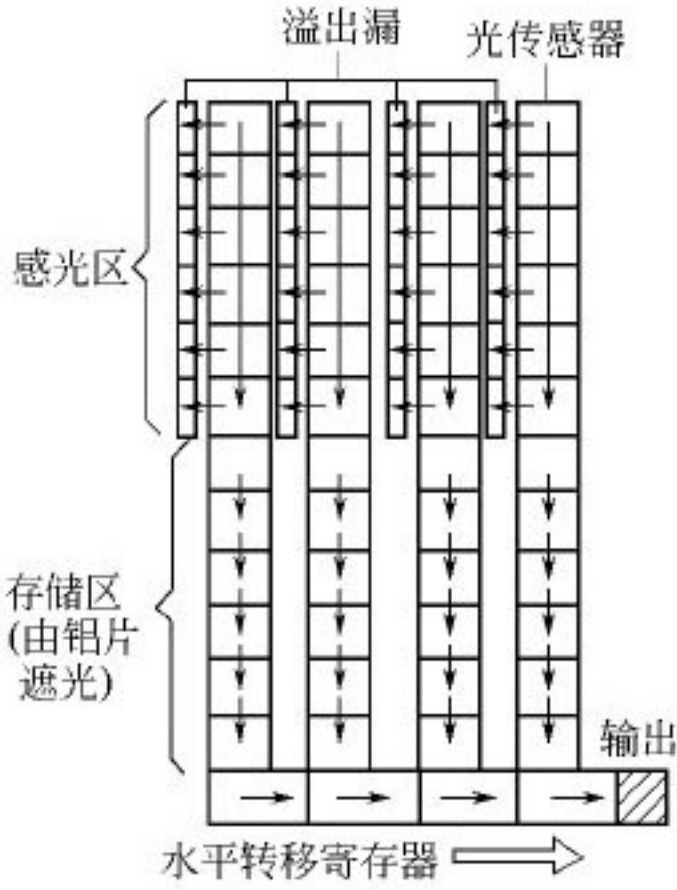


图 5-33 帧转移方式 CCD

(3) 帧行间转移 CCD 帧行间转移 CCD 实际上是行间转移和帧转移的合并，见图 5-34。其转移过程首先是将存储的像很快地从光敏

元件转移到垂直转移寄存器，如行间转移，接下来很快地将所有垂直

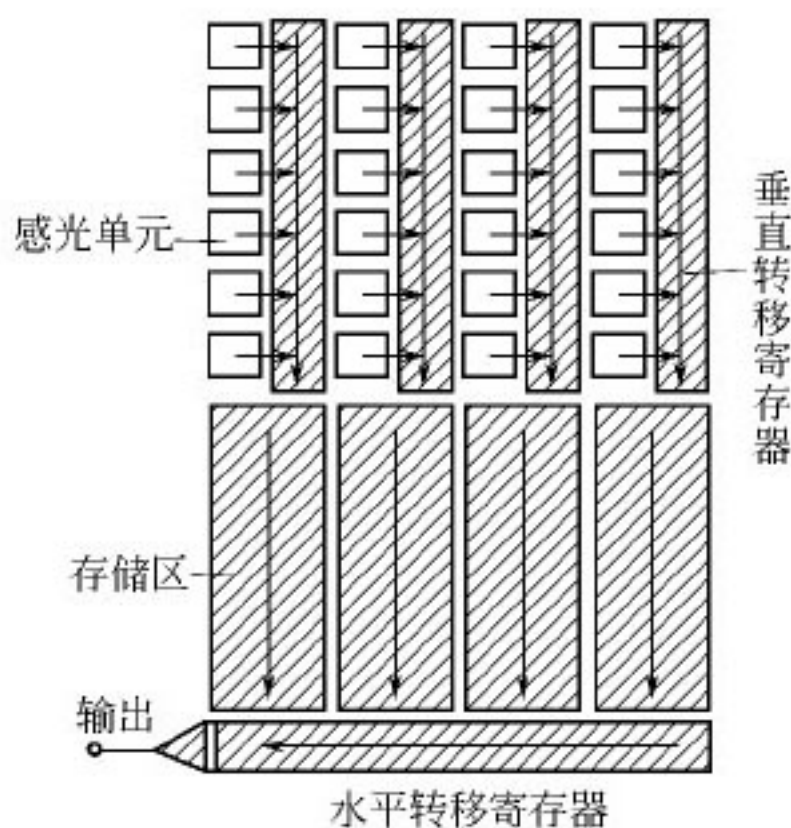


图 5-34 帧行间转移方式 CCD

寄存器中寄存的信号一次转移入并排的寄存器阵列中，有如帧转移。然后再一行行地向外输出。这种结构和转移方式可以得到最好质量的图像。

(二) CCD 的主要性能指标

满阱容量 这是指一个像元势阱中所能容纳的最高电子数量，通常可达到 $10^6 \sim 10^7$ 电子/像元。这和后面讲到的动力学范围，数据精度等有关。

噪声 在无信号输入情况下产生的输出为噪声。产生噪

声的原因有多种：

① **热噪声（暗电流）** 这主要是由热激发产生的电子，这些电子也会被捕获在势阱中，当作信号的一部分而被输出。因此，如果将 CCD 的温度降低，如降至液氮温度（ -196°C ），则暗电流可比室温降低 3 个数量级。如对一个 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 的像元，其暗电子数可以从 6.25×10^3 （个/像元）降到 6.25（个/像元）。

② **电子器件噪声** 这是信号在放大、转移过程中各种器件所产生的噪声。降低温度也能使其降低。

③ **涨落噪声** 这是 X 射线光子固有的涨落引起的噪声，若计得的粒子数为 N_p ，则其值为 $\sqrt{N_p}$ ，不可避免。

动力学范围与线性范围 这是指每个像元可能的最大输出信号（满阱容量）与它能分辨的最小信号（即噪声）的均方根之比，因此满阱容量高，噪声低，可使动力学范围变大。一般满阱容量在 $10^6 \sim 10^7$ 电子/像元，均方根噪声约 10^3 ，故动力学范围约在 $10^3 \sim 10^4$ 。

线性范围 是指输出信号与输入信号成线性关系的区域。一般在弱信号时，因受噪声影响；在接近满阱时，因量子效率的降低，都会偏离线性。

探测量子效率（DQE） 这是一个用来衡量能否充分利用输入光子的指标。由下式定义：

$$DQE = \frac{(\text{信号/噪声})_{\text{出}}^2}{(\text{信号/噪声})_{\text{进}}^2}$$

空间分辨率 对一个像元尺寸为 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 的 CCD，常会简单地说它的空间分辨率为 $10\mu\text{m}$ ，这是指对图谱中明暗细节的分辨能力。根据奈奎斯特定理，分辨率应等于空间采样频率的一半。所谓空间采样频率，是指 CCD 中每毫米中所含的像元数，它和像元的尺寸直接有关。

读出速率 要把一个像元中存储的电荷读出，需要有多次转移才能完成。如果所用控制器的时钟频率是 20MHz ，则最大速率可达 5×10^6 像元/s，如果是一个 512^2 像元的 CCD，则读出时间 $\sim 50\text{ms}$ ，是相当快的。

转移效率 η 这是一个表示电荷每转移一次造成损失的指标。这种损失是很小的，一般小于 0.001，即转移率可达 0.999 以上。但因在读出过程中转移次数很多，可有成百上千，总损失还是很大的。如一个二相 1024 位的 CCD，在 $\eta=0.999$ 时，总效率只 0.13。

(三) X 射线 CCD 探测器

CCD 是一种适用波段范围很大的光敏成像器件。当然，在不同的波段范围，在设计上会有差异。X 射线的能量（衍射中常用的为 $7 \sim 17\text{keV}$ ）比红外光或可见光要高许多，因而，作为 X 射线谱的探测器，在设计上也有其本身的特点。

1. 磷光屏与间接照射法

在 Si 中造成一个电子——空穴对所需的能量只为 3.7eV ，而 X 射线光子的能量很高，一个 X 射线光子可获得 10^3 以上的电荷，每个像元可容纳的电荷数一般在 $10^6 \sim 10^7$ 个，故使得每个像元可记录的 X 射线光子数 $< 10^4$ 个，因此，要记录强的衍射线就有困难；高能量的 X 射线光子的辐照还有可能会损坏 CCD 芯片；再则，光敏像元的尺寸很小，只有几十微米，对于一个 2048×2048 像元的 CCD，其总尺寸只有 $55\text{mm} \times 55\text{mm}$ ，这比一张 X 射线衍射谱的面积小多了，不够大。为了解决这几个困难，想出了间接照射法。也就是把 X 射线照到一块大面积的磷光屏或闪烁屏上，屏将 X 射线转变为可见光，通过某种光学耦合系统将产生的可见光传到 CCD 上，在 CCD 上形成潜像。

磷光屏或闪烁屏将 X 射线转变为可见光的物理过程是没有本质区别的。可认为，磷光屏是由磷光材料的粉末做出来的，而闪烁屏是蒸气沉积制得的，有一定的晶体结构。对磷光体性能，主要有下列各

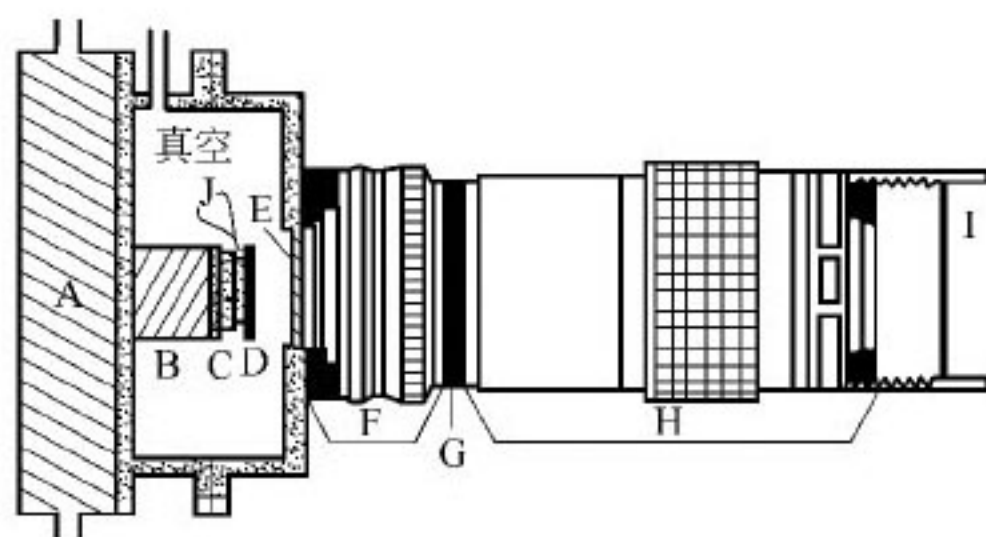
项要求：

- ① 对入射 X 射线是高吸收的，可以提高检出率；
- ② 应有高的转变效率；
- ③ 发出的光与入射 X 光通量之间有好的线性关系；
- ④ 有高的空间分辨率；
- ⑤ 光是瞬时发射的，没有记忆效应；
- ⑥ 磷光体所发的光在以后的光阴极，光耦合系统及 CCD 有好的光谱响应；
- ⑦ 整个屏的均匀性好；
- ⑧ 应稳定和耐用、不易被辐射损伤。

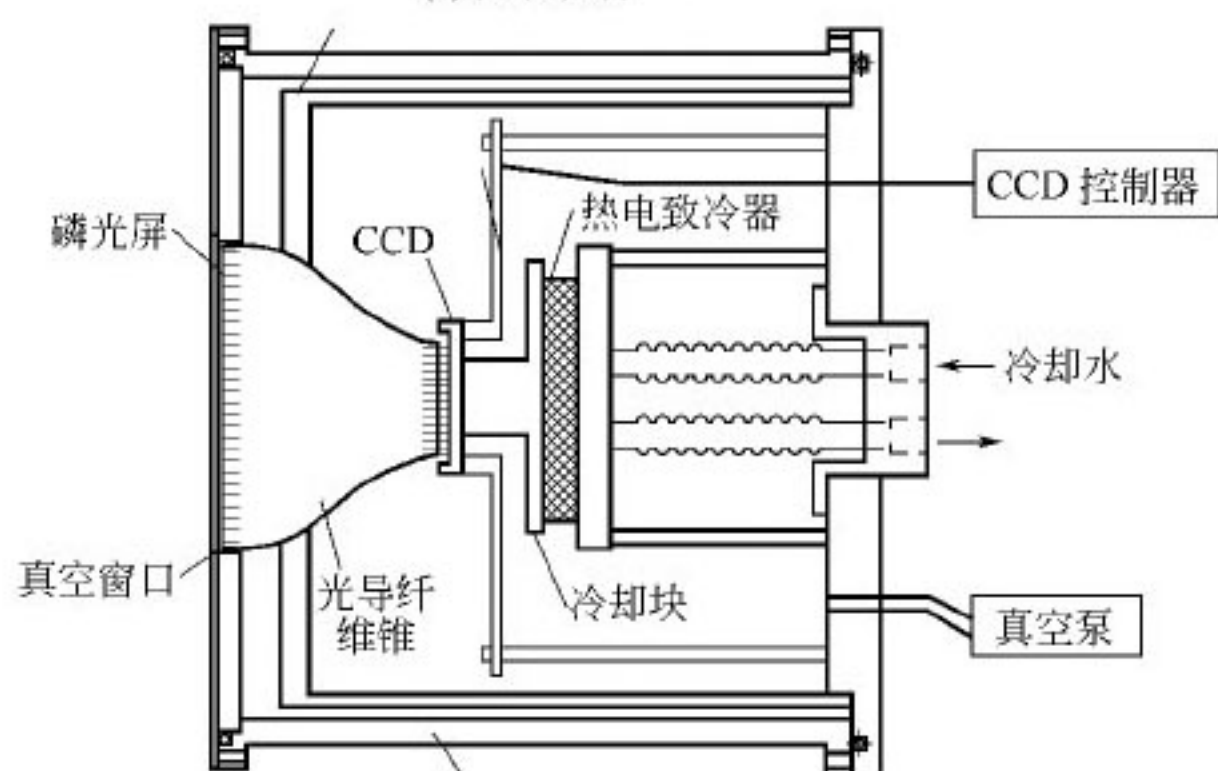
可作为磷光体的材料是很多的，一般是掺 Eu 或 Tb 的稀土氧硫化物。用得较多的是 $Gd_2O_3S:Tb$ ， $Y_2O_3S:Tb$ 或 $Y_2O_3S:Eu$ 。Y 化合物较 Gd 化合物有较高的效率，但对 12keV 以下的 X 射线 Gd 化合物更好。

图 5-35 为三种不同耦合方式的 X 射线 CCD 探测器的构造示意图。在图 5-35 (a) 中的光学耦合系统是一组光学透镜，由 1 个 200mm 的 f4 透镜、1 个 50mm 的 f1.2 透镜，加 1 个可调光圈组成。此套透镜的缩小比例为 4:1，即磷光屏的尺寸应为 CCD 尺寸的 4 倍，磷光屏上的大尺寸图像按 4:1 缩小记录到 CCD 上。图 5-35 (b) 中的光学耦合系统是一个由光导纤维组成的锥体。除上列两种耦合方式以外，还有用图像增强器耦合的，甚至还有将前述三种方法组合起来耦合的，图 5-35 (c) 所示即为一例^[24]。它由像增强器和透镜系统组合而成。像增强器由两组光导纤维平板组成。第一块光导纤维平板的一面为大面积磷光屏，另一侧为光阴极。X 光照射到大面积磷光屏上，产生的光子经光导纤维耦合到光阴极上，在此，光转变为电子，发射到另一块光导纤维平板一侧的磷光屏上，再转变为光子，经这两次转变，信号得到放大，产生的光子再经光导纤维平板传送到透镜系统，经过透镜系统最后耦合到 CCD 上。为了降低 CCD 的噪声，CCD 要被冷却，一般用的也是热电致冷器。其后还有对热电致冷器进行冷却的流动水冷却系统。

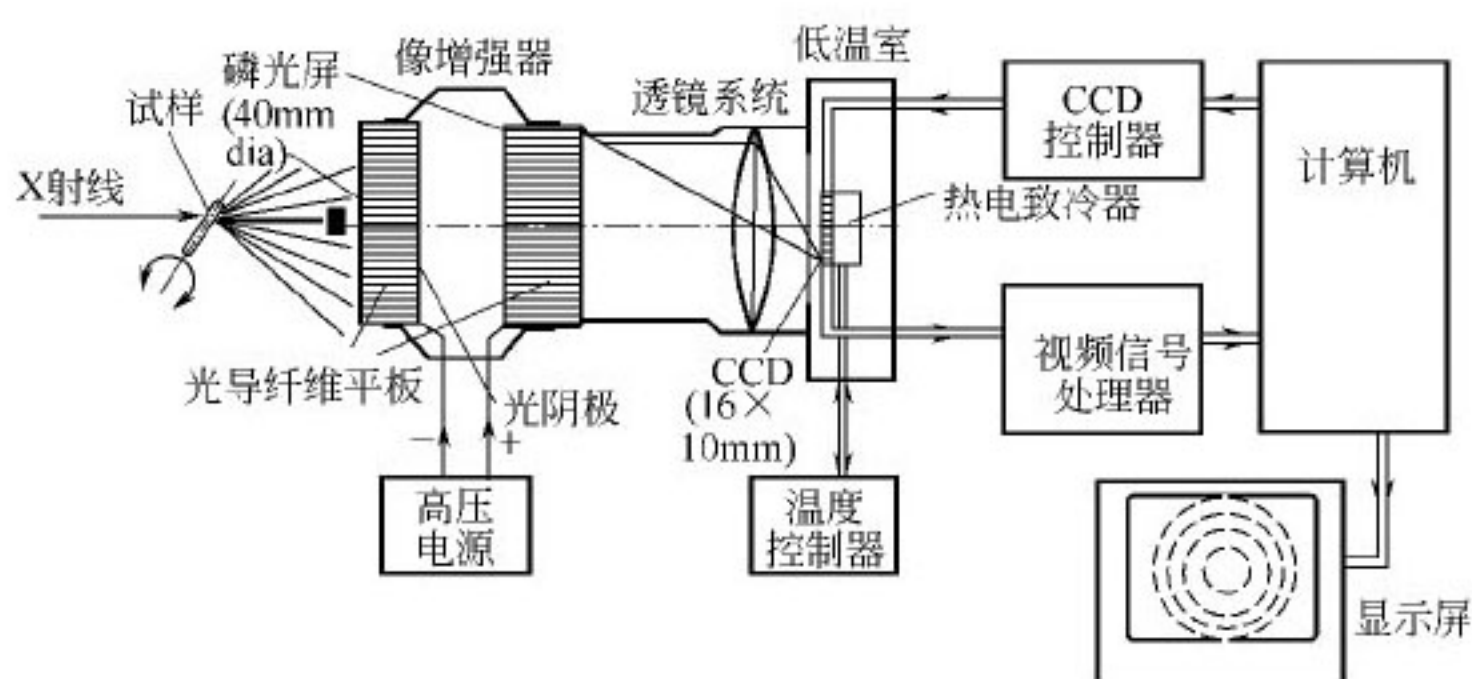
间接曝光虽然可解决前面提到的几个问题，但也带来了一些新的问题。首先是增加了许多光学元件，都会造成信号强度的损失，造成传输效率的降低，有可能损失掉 80% 的信号。第二会增加数据的不确定性，这是由磷光体发光的统计波动、暗流、转移效率等造成的。



A—水冷器；B—铜块；C—热电冷却器；D—CCD芯片；E—石英窗；
F—50mm, f1.2透镜；G—光圈；H—200mm, f4透镜；I—磷光屏和铍窗；J—热电偶
(a) 透镜耦合^[22]



(b) 光纤锥耦合^[23]



(c) 组合耦合^[24]

图 5-35 X 射线 CCD 探测器

2. 镶拼和 1 : 1 CCD 探测器

为了减少像缩小的比例以减少像缩小过程中造成的信号损失, 增加空间分辨率, 发展了采用并列多块 CCD 芯片的镶拼方法。图 5-36 (a)

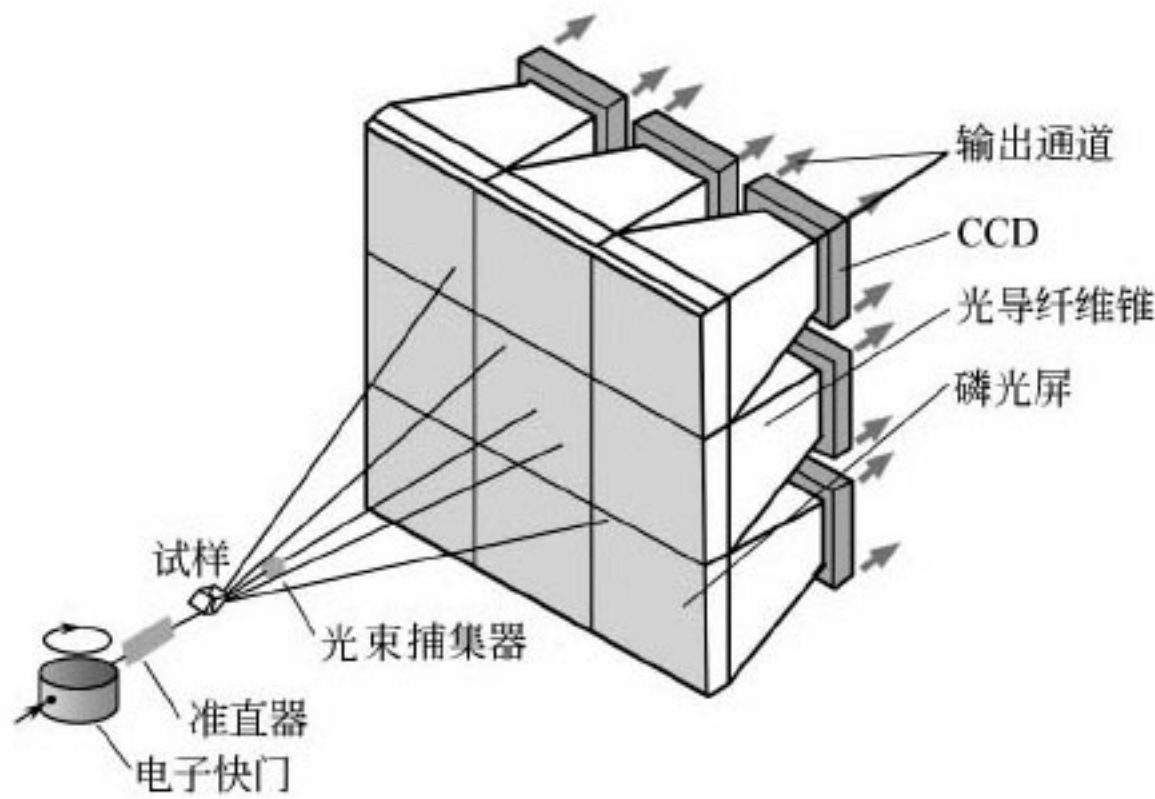


图 5-36 镶拼 CCD 探测器 (九元 CCD)

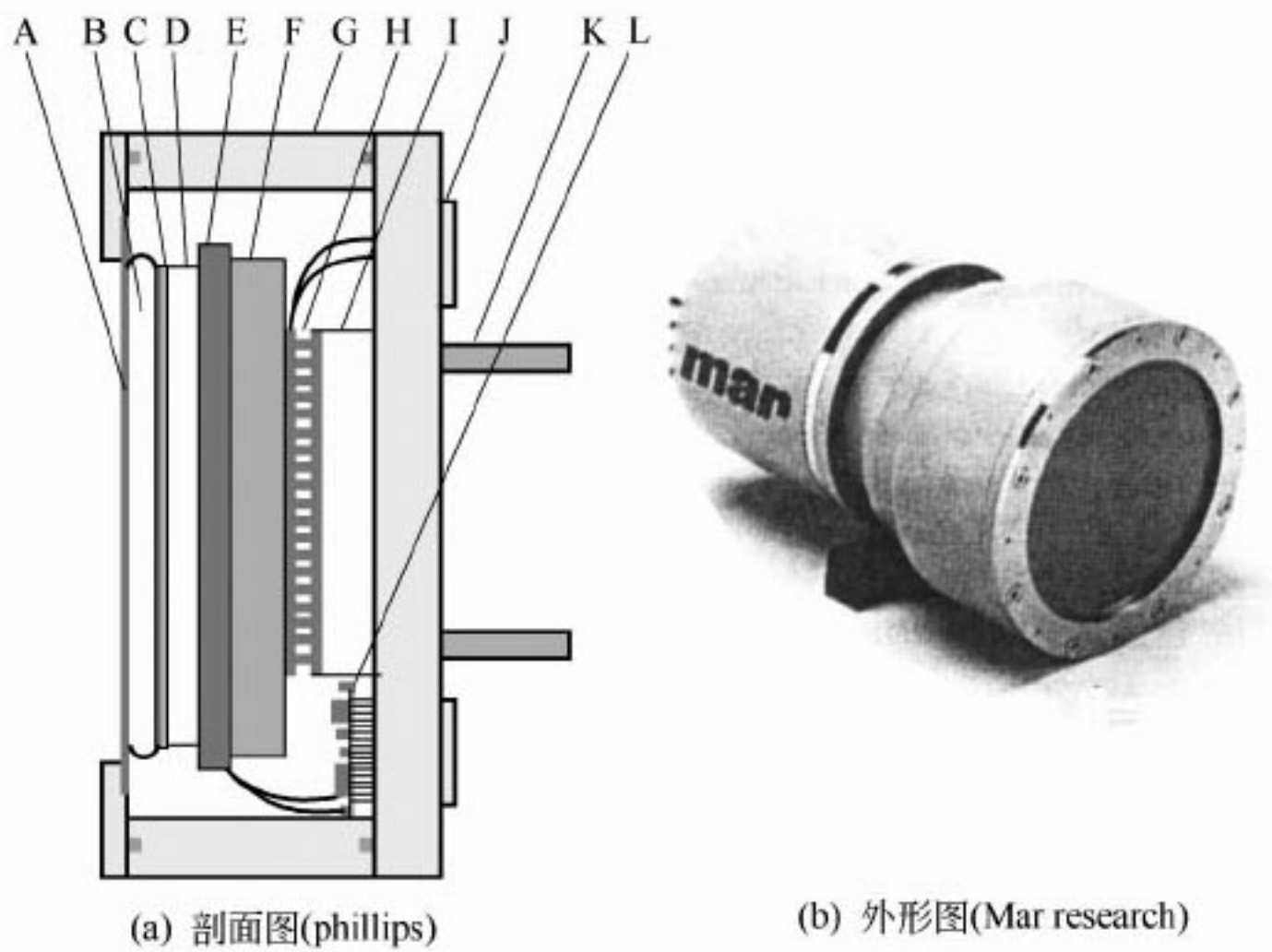


图 5-37 1 : 1 高灵敏度 CCD 探测器

A—铍窗；B—充空气的垫；C—X 光-可见光转换器；D—光纤板；E—CCD 芯片 (4 000×7 000 像元)；F—Cu 块；G—外壳；H—热电制冷模块；I—水冷器；J—接线块；K—循环致冷水；L—前置放大板

所示为利用 9 块 CCD 芯片镶拼成的一个探测器的示意图^[25]。每一个芯片尺寸为 $50\text{mm} \times 50\text{mm}$ ，像元尺寸为 $22.5\mu\text{m} \times 22.5\mu\text{m}$ ，像元数为 $1\,242 \times 1\,152$ 个。每一个芯片都有自己的输出电路和后续处理电路，因此读出时间不会比读一个芯片更长。总探测面积为 $200\text{mm} \times 200\text{mm}$ 。

近年，随着集成电路制造技术的发展，可制造的 CCD 尺寸越来越大，使用大尺寸的 CCD，在磷光屏和 CCD 间不再作像缩小耦合的 CCD 探测器得到了发展。此种 1:1 的 CCD 探测器的光子从磷光屏到 CCD 芯片的传输效率可 $>70\%$ ，而缩小耦合的效率一般 $<10\%$ ^[26]。图 5-37 (a) 为 Phillips 等报道的一个高灵敏度 CCD 探测器的结构示意图^[27]。图 5-37 (b) 为 Mar research 出品的 marced ($4\text{k} \times 4\text{k}$) 1:1 CCD。入射的 X 射线光子透过 0.25mm 厚的铍窗打到磷光屏上，将 X 射线光子转变为可见光光子，用光导纤维平板将可见光子传送到大面积的 CCD 上。在此，光导纤维不做成锥体，没有将像缩小的作用。所用大面积 CCD 的面积为 $4.9\text{cm} \times 8.6\text{cm}$ 。CCD 的后面是冷却系统，信号输出系统及电源。在此所用的磷光屏是由磷光材料 $\text{GdO}_2\text{S}_2 : \text{Tb}$ 制作的，将 $\text{GdO}_2\text{S}_2 : \text{Tb}$ 与有机粘结剂混合涂在一种涂铝的聚酯膜 (Mylar) 上，磷光层厚 $45\mu\text{m}$ ，Al-Mylar 膜厚 $25\mu\text{m}$ 。所用 CCD 型号是 Phillips-FTF7040，像元尺寸为 $12\mu\text{m}$ ，总像元数为 $4\,096 \times 7\,168$ ，其满阱容量约为 600ke^- ，此值是比较大的，因而有较大的动力学范围。一个 X 射线光子产生的信号约为 100e^- 。构成光导纤维板的纤维直径为 $6\mu\text{m}$ 。整个 CCD 有 4 个放大器，两个顺序寄存器。

图 5-38 是运用此种 CCD 探测器所作的青蛙腿上肌肉的衍射图^[27]。把肌肉浸在充氧的溶液中，用振荡的 3ms 脉冲给以电刺激，以造成最大的收缩力，使用能量为 13keV 的 X 射线，光束尺寸为 $100\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$ ，光通量约为 $10^{13} \text{ phs} \cdot \text{s}^{-1}$ ，曝光时间为 1s 。由于肌肉是有机大分子，衍射线集中在低角部分，图上可清晰分辨出 d 从 $145\text{\AA}$ 至 $27.5\text{\AA}$ 的多条衍射线，其灵敏度、分辨率都很好。如用过去

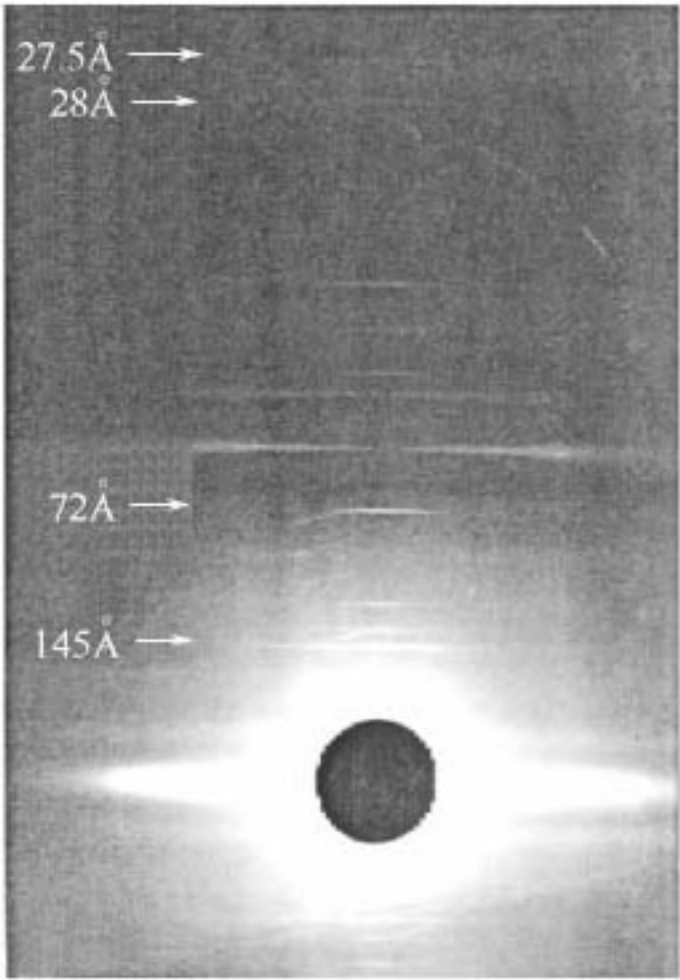


图 5-38 青蛙肌肉收缩时的衍射谱

的探测器，就很难分辨清楚 $d=27.5\text{\AA}$ 和 $28\text{\AA}$ 这两条线， $27.5\text{\AA}$ 的线是反映肌动蛋白纤维螺旋方向的亚单位的轴向增加量的，而 $28\text{\AA}$ 的线是反映肌凝蛋白纤维的 15 阶轴向重复的。反映的都是在最大张力时肌收缩的弹性变化。内部的 $145\text{\AA}$ 的反射是用来研究肌凝蛋白的交叉取向的，这种交叉，是肌肉的长度和张力快速变化后的生物化学和机械活动造成的。

各生产商品衍射仪的厂家都有 CCD 配用，如 Bruker，MAR research，Rigaku，Osmic 等。原西门子公司自 20 世纪 90 年代以来推出过一系列的 CCD 探测器^[28]，有 SMART 1K，SMART 2K，SMART MOSAIC 2×2 （用了 4 块小的 CCD 芯片）及 SMART APEX（用一块大的 CCD 芯片）^[26]等，它们的主要性能指标列于表 5-3。

表 5-3 SMART CCD 的主要性能指标

主要性能	SMART 1K	SMART 2K	SMART MOSAIC 2×2	SMART APEX
CCD 像元尺寸	24μm	24μm	24μm	
CCD 像元数量	1 024× 1 024	2 048× 2 048	总 2 048×2 048 (4×1 024×1 024)	4 096× 4 096
CCD 芯片尺寸	24.6mm× 24.6mm	49.1mm× 49.1mm	24.6mm× 24.6mm	62mm
芯片数量	1	1	4	1
磷光体与 CCD 的耦合方式	光导纤维锥	光导纤维锥	光导纤维锥	光纤平板
耦合比例	2.5 : 1	1.83 : 1	3.3 : 1	1 : 1
磷光屏面积	62mm× 62mm	90mm× 90mm	160mm×160mm	62mm
磷 光 屏 像 元 尺寸	60μm	44μm	79μm	
冷却方式	密 闭 循 环 制冷	密 闭 循 环 制冷	密闭循环制冷	
冷却温度	-50℃	-50℃	-50℃	
读出噪声	< 1 个 X 光子			
读 出 速 度 (200kHz)	5.1s	20.4s	3s	1.7s (四路 同时读出)
灵敏度 (电子 数/MoK α 光子)	17			91

参 考 文 献

1 Westbrook E M. Proceedings of SPIE. 1999, 3774: 2~16
2 Bertin E P. Principles and practice of X-ray Spectrometric analysis. 2nd Edt. New

- York: Plenum Press. 1975. 219~284
- 3 王宗仁. 核仪器电子技术. 北京: 原子能出版社. 1977. 3~22
- 4 Schlesinger T E, James R B, Siffert P, et al. Semiconductors for room temperature radiation detector application. Pittsburgh: Materials Research Society, 1993
- 5 <http://www.amptek.com/xr100czt.html>
- 6 Datte P, Birkbeck A, Beuville E, et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 1999, A421: 576~590
- 7 Berar J-F, Blanquart L, Boudet N, et al. J Appl Cryst. 2002, 35: 471~476
- 8 Birkinshaw K, Narayan D J, Langstaff D P, et al. Proc of the SPIE. 1999, 3774: 58~60
- 9 Grove R, Leek, Perez-Mendez, et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 1970, 89: 257~262
- 10 Grove R, Ko I, Leskovar B, et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 1972, 99: 381~385
- 11 Menk R H, Sarvestani A. Syn Rad News. 1999, 12 (4): 14~20
- 12 Aulchenko V M, Baru S E, Shekhtman L I, et al. Mat Sci Forum. 2000, 321~324: 320~325
- 13 Kaplan S N, Kanfman L, Perez-Mendez V, et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 1973, 106: 39~406
- 14 Sarvastani A, Amenitsch H, Bernstorff S, et al. J Syn Rad. 1999, 6: 985~994
- 15 Miyahara J, Takahashi k, Ameimiya Y, et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 1986, A246: 572~578
- 16 熊慎寿. 现代物理知识. 1992, 4 (3): 38~39
- 17 Amemiya Y, Miyahara J. Nature. 1988, 336 (3): 89~90
- 18 Rigaku Corporation. Rigaku Journal. 1988, 5 (1): 34~37
- 19 MAC Science Co, Ltd. DIP X-ray diffraction image processors. Japan: Mac Science. 7
- 20 Imafuku M, Kurosaki M, Kawasaki K. J Syn Rad. 1998, 5: 935~936
- 21 宋毓英, 刘继芳, 李庆辉等. 光电子技术. 北京: 电子工业出版社, 2002. 162~176
- 22 Rodricks B, Clarke R, Smither R, Fontaine A. Rev Sci Instrum. 1989, 60 (8): 2586~2591
- 23 Tate M W, Eikenberry E F, Gruner S M. Syn Rad News. 1996, 9 (6): 19~23
- 24 Strauss M G, Naday I, Sherman I S, et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 1988, A266: 563~577
- 25 Suzuki M, Yamamoto M, Kumasaka T. et al. J Syn Rad. 1999, 6 (1): 6~18
- 26 Bruker axs. SMART APEX CCD. <http://www.bruker-axs.de>
- 27 Phillips W C, Stewart A, Stanton M, et al. J Syn Rad. 2002, 9: 36~43
- 28 Siemens. CCD Detector Systems for Synchrotron sources; <http://www.siemens-Xray.com>