

02:04;07;12

©1995 г.

МОНОХРОМАТИЗАЦИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ИМПУЛЬСНЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ В ПРИМЕНЕНИИ К EXAFS¹-СПЕКТРОСКОПИИ

Б.Р.Мещеров

Российский научный центр "Курчатовский институт",
123182, Москва, Россия
(Поступило в Редакцию 8 июля 1994 г.
В окончательной редакции 13 декабря 1994 г.)

Рассматривается проблема подавления спектров высших порядков при использовании импульсных плазменных источников рентгеновского излучения. Приводятся результаты расчетов интегрального коэффициента отражения для ряда наиболее приемлемых с этой точки зрения кристаллов.

Непосредственно с момента появления EXAFS-спектроскопии, одного из наиболее мощных и широко распространенных методов структурных исследований, наряду с основным потоком работ, выполняемых на специализированных источниках синхротронного излучения, существует постоянный интерес к проблемам создания и усовершенствования небольших лабораторных установок, предназначенных для решения того же круга задач [1-3]. Это обусловлено прежде всего тем, что лабораторное оборудование гораздо дешевле и доступнее, чем то, которое используется в измерениях с синхротронным излучением.

На сегодняшний день уже существует заметное количество EXAFS-спектрометров, в которых источником является рентгеновская трубка. Помимо этого, был проведен также ряд успешных экспериментов с излучением плотной горячей плазмы [4,5]. Вообще интенсивное развитие относительно недорогой и эффективной техники, применяемой для создания мощных плазменных источников рентгеновского диапазона, должно, по-видимому, стимулировать попытки ее применения в лабораторном оборудовании для структурного анализа.

Результаты, полученные в процессе исследования импульсной плазмы, демонстрируют реальность существования в лабораторных условиях горячих образований, — плазменных точек, имеющих размеры масштаба десятков микрон и температуру порядка нескольких

¹ EXAFS — Extended X-ray Absorption Fine Structure (протяженная тонкая структура рентгеновского поглощения).

килоэлектрон-вольт, а в отдельных установках свыше 10 кэВ (см., например, [6]). Время протекания процессов, приводящих к образованию подобных объектов, составляет, как правило, десятки наносекунд. Это обстоятельство позволило авторам работ [4,5] предложить использование излучения лазерной плазмы для EXAFS-спектроскопии с высоким временным разрешением, что актуально при исследовании структурных изменений в быстротекающих процессах химических или фазовых превращений, а также для изучения структуры короткоживущих объектов. Однако оценки показывают, что при сравнении импульсных плазменных источников с существующими (даже наиболее мощными) рентгеновскими трубками можно сделать еще одно утверждение.

Если в отличие от демонстрационных экспериментов [4,5], в которых диспергирующим элементом служил плоский кристалл, применить более свтосильную схему (например, метод Гамоша [7,8] — фокусировку в направлении, перпендикулярном плоскости дисперсии), позволяющую собрать излучение из плоского угла ~ 1 , то общее количество жестких фотонов, испускаемых горячей плазмой в одном импульсе и используемых для формирования EXAFS-спектра, может быть сравнимо и даже превосходить на 1–2 порядка интегральное число квантов от рентгеновской трубки за разумное время экспозиции — порядка нескольких часов. При этом устройство, создающее плазменный источник, может иметь относительно небольшую энергоемкость и размеры, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к лабораторному оборудованию.

В процессе разработки такого спектрографа (который помимо указанных применений мог бы использоваться также для более подробного исследования непрерывной части спектра излучения высокотемпературной плазмы, измеряемого, как правило, с помощью довольно грубого метода фильтров) придется столкнуться с целым рядом задач как чисто технического плана (изготовление, изгиб и юстировка тонких кристаллов большой площади, экранирование регистрирующего устройства от паразитной засветки и пр.), так и обусловленных самой природой физических явлений, используемых в установке. К проблемам второго типа относятся оптимизация параметров плазменного сгустка и подавление высших порядков дифракции. Последнее собственно и является предметом обсуждения в данной работе.

Рассматриваемая задача была уже давно и весьма успешно решена в рентгеновской спектрометрии с использованием пучков излучения малой угловой расходимости (см., например, [9,10]). Речь идет о зеркальных фильтрах, т.е. зависимости коэффициента отражения от энергии падающих квантов. Действительно, при работе с синхротронным излучением, обладающим малой собственной угловой расходимостью, а также в измерениях с медленным сканированием по спектру практически всегда оказывается возможным обрезать высокие порядки дифракции, введя в схему спектрометра отражение от зеркала под малым скользящим углом. В области рентгеновской диагностики импульсной плазмы, напротив, зачастую используются обзорные спектрографы с изогнутым кристаллом, позволяющие одновременно регистрировать излучение в широком спектральном диапазоне. Однако и в этом случае никаких проблем, как правило, не возникает по той причине, что большинство исследователей интересуют только положение и форма характеристических линий.

Специфика обсуждаемой задачи заключается в необходимости соблюдения сразу нескольких условий: желательно, чтобы регистрация излучения (как первичного, так и прошедшего через образец, перекрывающий часть пучка) (см. схемы экспериментов в [4,5]) осуществлялась в широком спектральном интервале за короткий промежуток времени и с максимально возможной геометрической эффективностью. Последнее требование означает, что характерные углы отражения рентгеновских квантов от кристаллов должны быть ~ 1 .

Единственный прямой способ решения всего комплекса возникающих проблем заключается, по-видимому, в том, чтобы среди используемых на практике кристаллографических структур и направлений отобрать такие, которые в наибольшей степени обладали бы необходимыми свойствами. С этой целью были проведены расчеты интегрального коэффициента отражения для ряда наиболее распространенных, технологичных и совершенных кристаллов в различных порядках дифракции. Диапазон энергий квантов от 1 до 10 кэВ, которым в большинстве случаев были ограничены вычисления, является, надо полагать, наиболее привлекательным как в смысле потребностей EXAFS-спектроскопии, так и с точки зрения возможностей импульсных плазменных источников.

Разумеется, подобные расчеты проводились неоднократно. Наиболее подробные (в смысле количества изученных структур) вычисления были предприняты, видимо, группой Хенке [11]. Однако ни в одной из работ, насколько можно судить, полученные данные не анализировались с точки зрения поиска отражений, имеющих низкую эффективность дифракции во всех порядках, кроме первого.

В данных расчетах были использованы те же формулы и предположения, что и в [11]. Так, при вычислении коэффициента отражения подынтегральная функция $R(\lambda, \theta)$ задавалась соотношением (знак выбирается так, чтобы выполнялось условие $R \leq 1$)

$$R(\lambda, \theta) = \left| -q / \left\{ q_0 + v \pm [(q_0 + v)^2 - q^2]^{1/2} \right\} \right|^2,$$

следующим из теории Дарвина–Принса для идеального кристалла [12]. Здесь λ — длина волны излучения, падающего на выбранную систему плоскостей под скольющим углом θ ; $q = -PF(\theta)r_0N\lambda d/\sin\theta$; $q_0 = -F(0)r_0N\lambda d/\sin\theta$; $v = 2\pi d(\sin\theta - \sin\theta_B)/\lambda$; r_0 — классический радиус электрона; N — число элементарных ячеек в единице объема; d — межплоскостное расстояние; θ_B — угол Брэгга; P — поляризационный фактор, который равен 1, если вектор поляризации излучения перпендикулярен плоскости отражения, и $\cos 2\theta$ в противном случае; структурный фактор $F = F_1 + iF_2$, где $F_1 = \sum_j (f_1^j \cos \varphi_j + f_2^j \sin \varphi_j)$, $F_2 = \sum_j (f_2^j \cos \varphi_j - f_1^j \sin \varphi_j)$, $\varphi_j = 2\pi n(hx_j + ky_j + lz_j) \cdot \sin \theta / \sin \theta_B$; j, x_j, y_j и z_j — номера атома в элементарной ячейке и соответственно его координаты, выраженные в единицах трансляций; h, k и l — индексы Миллера рассматриваемой системы плоскостей; n — порядок отражения; f_1^j и f_2^j — действительная и мнимая части атомного фактора рассеяния для j -го атома. Интегрирование по θ проводилось во всем угловом диапазоне (от 0 до $\pi/2$) с точностью $\sim 1\%$.

Для вычисления факторов рассеяния использовались формулы [11]

$$f_1^j = f_0^j + C \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^2 \mu_j(\varepsilon)}{E^2 - \varepsilon^2} d\varepsilon \quad \text{и} \quad f_2^j = \pi C E \mu_j(E)/2,$$

где μ_j и f_0^j — сечение фотопоглощения и форм-фактор j -го атома; E — энергия фотона; обезразмеривающий множитель C равен $(\pi \tau_0 h c)^{-1}$, т. е. является комбинацией фундаментальных констант (c — скорость света, h — постоянная Планка).

Функции $\mu_j(E)$, как и в [11], аппроксимировались полиномами вида $\sum_{m=0}^4 A_m^j E^{-m}$. Коэффициенты A_m^j определялись путем подгонки μ_j по методу наименьших квадратов к результатам, собранным и обобщенным в работе [13], в которой приведены сечения фотопоглощения для всех элементов периодической таблицы в диапазоне энергий 0.1–100 кэВ. В соответствии с тем, что данные по фотопоглощению имелись лишь в ограниченном энергетическом интервале, пределы интегрирования в дисперсионном соотношении для f_1^j были заменены на $\varepsilon_{\min} = 0.1$ кэВ и $\varepsilon_{\max} = 100$ кэВ (в пределах принятой точности $\sim 1\%$ эта процедура не влияет на результаты вычислений, поскольку для любого значения E из интересующей области энергий $1 \leq E \leq 10$ кэВ выполняется условие $\varepsilon_{\min} \ll E \ll \varepsilon_{\max}$). Значения форм-факторов f_0^j определялись посредством линейной интерполяции табличных данных, приведенных в работе [14].

Диапазон изменения θ_B был выбран из следующих соображений. Ширину кривой отражения идеального кристалла без поглощения $\Delta\theta \propto \text{tg } \theta_B$ [12] можно в большинстве случаев считать хорошей оценкой для интегрального коэффициента отражения R_i . Это означает, что при углах падения, близких к нормали ($\theta_B \rightarrow \pi/2$ или $\lambda \rightarrow 2d$) R_i , расходуется как $\text{tg } \theta_B$, что хорошо видно, например, на приведенных в [10] зависимостях $R_i(E)$. Понятно, что для спектрального прибора нежелательно иметь столь резко меняющуюся характеристику, поэтому значения θ_B , для которых проводились вычисления функций $R_i(\theta_B)$, были ограничены сверху условием $\theta_B < \pi/3$. Второе обстоятельство, которое необходимо учитывать, — это ограниченные размеры кристаллов-монокроматоров. Действительно, для структурных исследований методом EXAFS требуется энергетическое разрешение $\Delta E \sim 5\text{--}10$ эВ (см., например, [2]), что при энергии рентгеновского кванта E порядка нескольких килоэлектрон-вольт соответствует $\Delta E/E \sim 1\text{--}2 \cdot 10^{-3}$. Поскольку $\Delta E/E$ помимо других факторов определяется величиной $\delta\theta/\theta$ (где $\theta \sim 1$, а $\delta\theta \sim D/L$ — угловой разброс, возникающий за счет конечного порядка нескольких десятков микрон размера источника D), то L — расстояние от источника до монокроматора должно удовлетворять условию $L \geq D(\Delta E/E)^{-1}$, т. е. не может быть меньше, чем несколько десятков миллиметров. Исходя из того, что размеры реального кристалла вряд ли превосходят 100 мм, на величину θ_B было наложено условие $\theta_B > \pi/7$.

Хотя изменение интегрального коэффициента отражения в зависимости от порядка дифракции должно быть а priori более ярко выражено для строго периодической структуры, чем в случае заметного отклонения от идеальности, когда угловая разориентация блоков дает основной вклад в ширину кривой отражения (которая, таким образом, перестает зависеть от длины волны излучения), тем не менее в данных расчетах была учтена и мозаичность. Величина R_i вычислялась как с помощью приведенного выше выражения, следующего из теории Дарвина-Принса, так и по формуле, применяемой для идеально мозаичного кристалла [12],

$$R_i = - \frac{(|q_n|^2 + |q_t|^2) \operatorname{tg} \theta_B}{8n \operatorname{Im}(q_0)},$$

где $\operatorname{Im}(q_0)$ — мнимая часть q_0 , значения q_n и q_t величины q относятся к различным направлениям поляризации (рассматривалось, естественно, только неполяризованное излучение).

Таким образом, имея данные для двух предельных случаев, можно было представить, как ведет себя интегральный коэффициент отражения, если диспергирующим элементом является реальный кристалл, имеющий некую промежуточную степень совершенства.

Наиболее полный список периодических структур, применяемых для монохроматизации рентгеновского излучения, приведен, по видимому, в справочнике [15]. Для расчетов были отобраны только те кристаллы, у которых в выбранном интервале углов $\pi/7 < \theta_B < \pi/3$ спектр излучения, отраженного от рассматриваемой системы плоскостей, в низшем порядке дифракции полностью или частично попадает в интересующий диапазон энергий $1 \leq E \leq 10$ кэВ. Конкретно были исследованы отражения (10 $\bar{1}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 2), (11 $\bar{2}$ 0), (11 $\bar{2}$ 2), (20 $\bar{2}$ 3), (21 $\bar{3}$ 1), (22 $\bar{4}$ 3), (31 $\bar{4}$ 0) и (50 $\bar{5}$ 2) α -кварца (SiO₂); (111), (200), (220), (420) и (422) LiF; (111), (200), (220) и (311) флюорита (CaF₂); (111), (220), (400) и (311) кремния; (100), (101) и (112) ADP (NH₄H₂PO₄); (111), (200), (220) и (311) алюминия; (111), (220), (400) и (311) германия; (110), (200), (210), (211), (222), (310), (321) и (641) сапфира (α -Al₂O₃), а также соответствующие им более высокие порядки дифракции.

Анализ результатов вычислений показывает, что с помощью одного лишь монохроматора даже в наиболее благоприятных случаях вряд ли возможно обеспечить столь же высокую степень подавления жесткой части излучения, как с применением зеркального фильтра, позволяющего дополнительно уменьшить отношение интенсивностей спектров, скажем, второго и первого порядков до 200 раз (см., например, [9]). На рис. 1–6 приведены зависимости $R_i(\theta_B)$ для тех отражений, которые лучше, чем остальные, соответствуют сформулированным выше требованиям. Видно, что отличие в интегральном коэффициенте отражения для ближайших порядков дифракции составляет лишь 10–30 раз. Относительно более благоприятная ситуация в диапазоне 2–4 кэВ могла бы реализоваться при использовании кристалла ADP, у которого отражение (200) превосходит по величине R_i как (300), так и (400) в несколько десятков раз, однако первый порядок, имеющий низкую эффективность дифракции по сравнению с (200), оказывается всего лишь в 2–5 раз слабее и, таким образом, заметно портит картину.

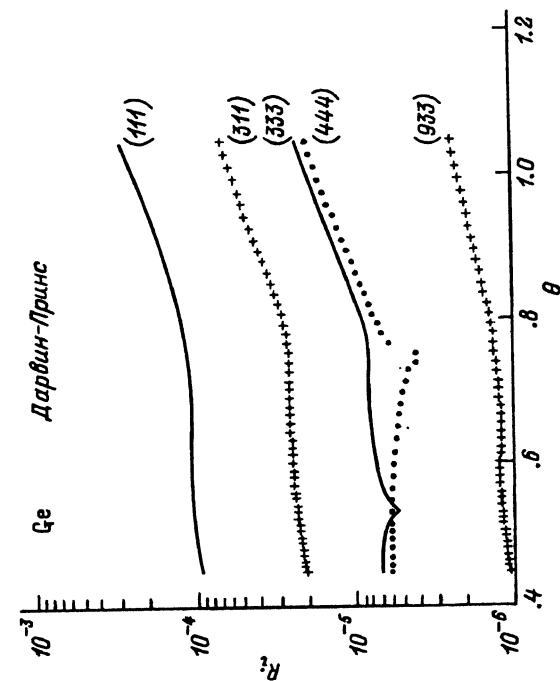


Рис. 1. Угловая зависимость интегрального коэффициента отражения $R_i(\theta_V)$ для кристалла германия (R_i и θ_V в рад). Диапазоны энергий: (111) — 2.2–4.4 кэВ, (333) — 6.6–13.2 кэВ, (444) — 8.8–17.6 кэВ, (311) — 4.2–8.4 кэВ, (933) — 12.6–25.2 кэВ.

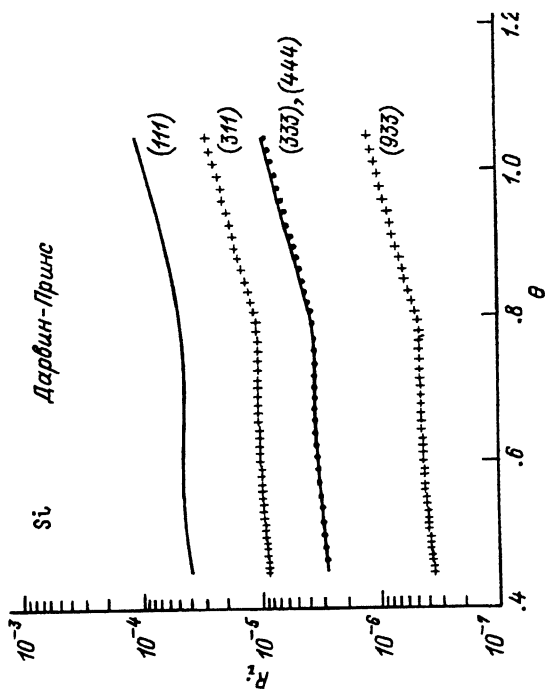


Рис. 2. $R_i(\theta_V)$ для кристалла кремния (кривые (333) и (444) практически совпадают; R_i и θ_V — в рад). Диапазоны энергий: (111) — 2.3–4.6 кэВ, (333) — 6.9–13.8 кэВ, (444) — 9.2–18.4 кэВ, (311) — 4.4–8.8 кэВ, (933) — 13.2–26.4 кэВ.

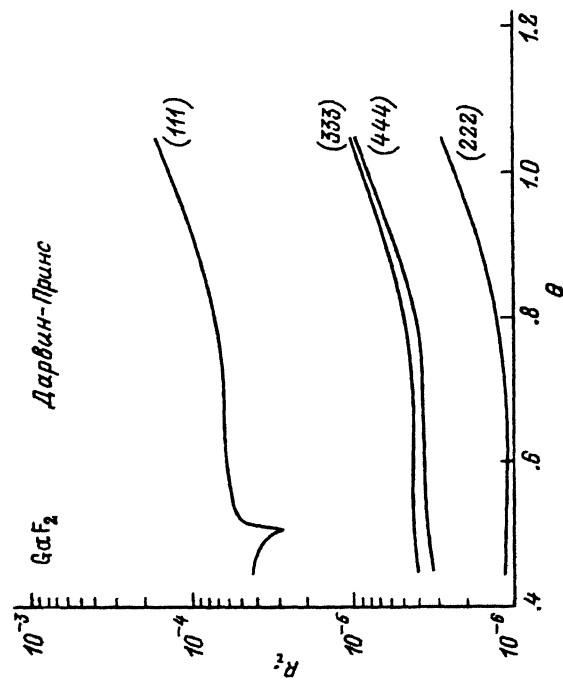


Рис. 3. $R_i(\theta_V)$ для кристалла флюорита (R_i и θ_V — в рад). Диапазоны энергий: (111) — 2.25–4.5 кэВ, (222) — 4.5–9 кэВ, (333) — 6.75–13.5 кэВ, (444) — 9–18 кэВ.

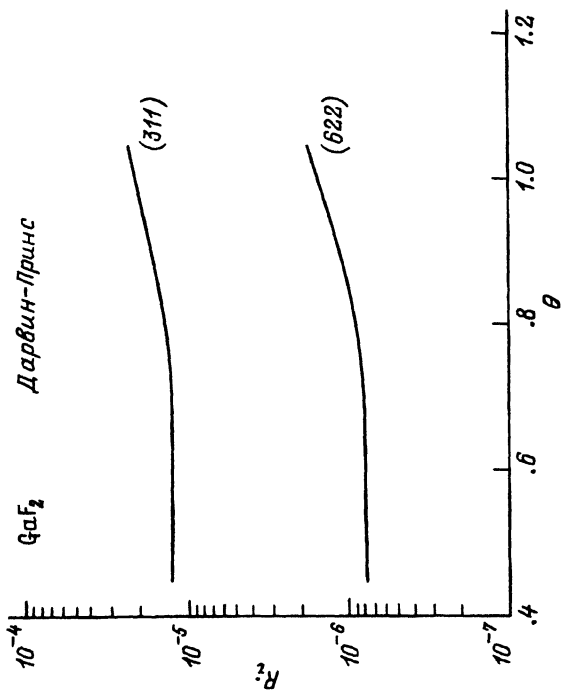


Рис. 4. $R_i(\theta_V)$ для кристалла флюорита (R_i и θ_V — в рад). Диапазоны энергий: (311) — 4.35–8.7 кэВ, (622) — 8.7–17.4 кэВ.

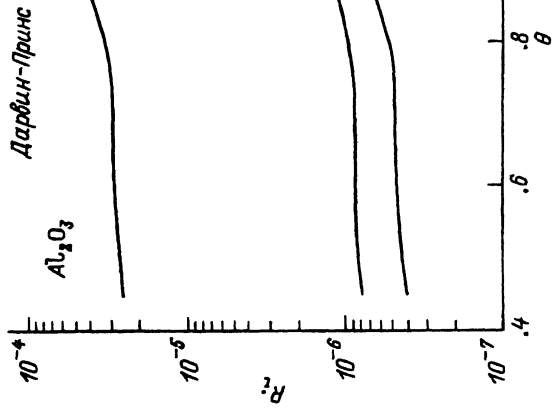


Рис. 6. $R_i(\theta_V)$ для кристалла сапфира (R_i и θ_V — в рад). Диапазоны энергий: (321) — 4.4–8.8 кэВ, (642) — 8.8–17.6 кэВ, (963) — 13.2–26.4 кэВ.

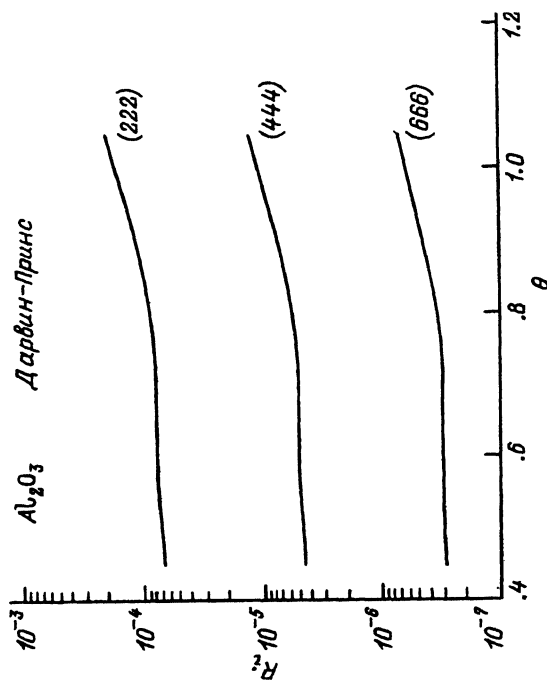


Рис. 5. $R_i(\theta_V)$ для кристалла сапфира (R_i и θ_V — в рад). Диапазоны энергий: (222) — 3–6 кэВ, (444) — 6–12 кэВ, (666) — 9–18 кэВ.

Следует отметить, что представленные на рис. 1–4 варианты спектральных характеристик монохроматоров обладают определенным сходством. В самом деле, наиболее приемлемыми оказались одни и те же отражения (111) и (311) кристаллов кремния, германия и CaF_2 . При этом для (111), равно как и для (311), второй порядок дифракции запрещен (Si, Ge) либо сильно подавлен (CaF_2) за счет структурного фактора. Все три перечисленных вещества близки друг к другу по типу структуры, которая описывается одной и той же кубической градецентрированной решеткой Браве, причем даже приблизительно с одной и той же постоянной $a \approx 5.5 \text{ \AA}$. Последнее обстоятельство означает что диспергирующие элементы, изготовленные из указанных материалов, должны перекрывать практически совпадающие области энергий рентгеновских квантов, а именно примерно от 2 до 4 кэВ для отражения (111) и приблизительно от 4 до 8 кэВ для (311) (см. подписи к рис. 1–4). Среди всех периодических структур, рассмотренных в данной работе, максимальное отличие в величине R_i между основным и ближайшими к нему спектрами у системы плоскостей (321) сапфира (более 30 раз) (рис. 6).

Что касается априорных рассуждений по поводу отрицательного влияния блочности на возможность подавления высших порядков дифракции за счет подбора подходящего кристалла-монохроматора, то в основном они подтверждаются. В частности, для отражения (111) различие между первым и ближайшими порядками уменьшается до 2–3 раз вблизи $\theta_B = \pi/7$ у флюорита (CaF_2), до 4 раз вблизи $\theta_B = \pi/3$ у германия и до 3 раз во всем интервале $\pi/7 < \theta_B < \pi/3$ у кремния (следует напомнить, что все эти утверждения, как пояснялось выше, относятся к идеальной мозаике). В случае (311) блочность не ухудшает ситуацию с CaF_2 и Ge, а у кремния отношение R_i^{311}/R_i^{933} уменьшается примерно втрое во всем диапазоне изменения θ_B (здесь R_i^{311} и R_i^{933} — значения величины R_i для (311) и (933) соответственно). Только на отражение (321) сапфира ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) мозаичность влияет благоприятно, увеличивая соотношение между величинами R_i в первом и втором порядках дифракции еще приблизительно вдвое. Таким образом, для изготовления монохроматора желательно, как правило, иметь кристалл с достаточно высокой степенью совершенства.

В заключение будет уместно, видимо, сделать небольшое замечание, касающееся регистрации спектров. Здесь, несомненно, имеются дополнительные возможности для подавления высших порядков дифракции. Например, подбирая толщину чувствительного элемента регистрирующего устройства (скажем, слоя сцинтиллятора) таким образом, чтобы для рабочей области спектра осуществлялось полное поглощение, а жесткие кванты практически не испытывали взаимодействия, вполне реально обеспечить еще большее ослабление нежелательного эффекта. Этому способствует также отсутствие у отражений (111) и (311) кристаллов Si и Ge второго порядка дифракции, т. е. различие в энергиях фотонов основного и ближайшего к нему спектров составляет, как минимум, 3 раза. Руководствуясь данными соображениями, имеет смысл попытаться сделать толщину чувствительного слоя (рентгеновской пленки либо сцинтиллятора) переменной вдоль направления дисперсии. При удачном выборе материала детектора можно добиться дополнительного ослабления спектров высших порядков еще в несколько десятков раз.

Данная работа получила поддержку от Российского министерства науки, а также за счет стипендии фонда Сороса, присужденной Американским физическим обществом. Автор весьма признателен В.И.Половинкиной за полезные консультации по структуре кристаллов.

Список литературы

- [1] Laboratory EXAFS Facilities 1980. New York: University of Washington Workshop, 1980.
 - [2] Боровский И.Б., Ведрунский Р.В., Крайзман В.А., Саченко В.П. УФН. 1986. Т. 149. № 2. С. 275–324.
 - [3] X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES. New York: Wiley, 1988.
 - [4] Mallozzi P.J., Schwerzel R.E., Epstein H.M., Campbell B.E. // Science. 1979. Vol. 206. P. 353–355.
 - [5] Mallozzi P.J., Schwerzel R.E., Epstein H.M., Campbell B.E. // Phys. Rev. A. 1981. Vol. 23. N 2. P. 824–828.
 - [6] Koshelev K.N., Pereira N.R. // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 69. N 10. P. R21–R44.
 - [7] Hamos L. // Naturwiss. 1932. Vol. 20. N 38. P.705.
 - [8] Hamos L. // Ann. d. Physik. 1933. Vol. 17. N 6. P. 716–724.
 - [9] Henke B.L., Yamada H.T., Tanaka T.J. // Rev. Sci. Instrum. 1983. Vol. 54. N 10. P. 1311–1330.
 - [10] Henke B.L., Jaanimagi P.A. // Rev. Sci. Instr. 1985. Vol. 56. N 8. P. 1537–1552.
 - [11] Henke B.L., Lee P., Tanaka T.J. et al. // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1982. Vol. 27. N 1. P. 1.
 - [12] Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М.: ИЛ, 1950. 572 с.
 - [13] Saloman E.B., Hubbell J.H., Scofield J.H. // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1988. Vol. 38. N 1. P. 1–197.
 - [14] Hubbell J.H., Overbo I. // J. Phys. Chem Ref. Data. 1979. Vol. 8. N 1. P. 69–105.
 - [15] X-ray Data Booklet. University of California. Berkeley. 1986. 156 p.
-