

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ СИНХРОТРОННЫЙ СПЕКТРОМЕТР НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ». ЧАСТЬ 2. РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ

*С. И. Тютюнников^а, В. Н. Шаляпин^{а,1}, А. Д. Беляев^б, А. Н. Артемьев^б,
Н. А. Артемьев^б, Б. Ф. Кириллов^б, М. В. Ковальчук^{б,2}, А. А. Демкив^б,
Г. А. Князев^б*

^а Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

^б НИЦ «Курчатовский институт», Москва

^а Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Lab, Berkeley, CA, USA

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Многофункциональный синхротронный спектрометр НИЦ «Курчатовский институт» дооборудован для исследований в области рентгенофлуоресцентного микроэлементного анализа. Даны характеристики рентгенооптической фокусирующей системы спектрометра. Приведены примеры исследований образцов меди, свинца и нанопленок золота.

The multifunctional synchrotron spectrometer of NRC “Kurchatov Institute” is additionally equipped for studies in the field of X-ray fluorescent microelement analysis. The characteristics of the X-ray optical focusing system of spectrometer are given. The examples of studies of copper, lead and gold nanofilms are shown.

PACS: 61.05 cp; 61.46-w

ВВЕДЕНИЕ

Рентгенофлуоресцентный метод исследования элементного анализа на синхротронное излучение (СИ), благодаря своей высокой чувствительности и неразрушающему характеру, распространен весьма широко. Установки рентгенофлуоресцентного элементного анализа являются одним из «обязательных» атрибутов современных источников СИ. В спектрометрах элементного анализа применяются различные рентгенофокусирующие элементы — моно- и поликапиллярные линзы, рефракционные линзы, френелевские зонные пластинки, фокусирующие зеркала в геометрии Киркпатрика–Баеза, рентгеновские волноводы (см. обзор [1]).

¹E-mail: shal@sunse.jinr.ru

Для характеристики поступающих от пользователей центра СИ образцов используется ряд методов — рентгеновая дифракция, EXAFS и другие. Определение элементного состава является здесь также необходимой рутинной процедурой. Поэтому представлялось целесообразным дооборудовать EXAFS-D-спектрометр [2, 3] Курчатовского центра СИ, первоначально предназначенный только для EXAFS-исследований в дисперсионной моде.

Спектрометр стал многоцелевым. Ниже описывается работа многоцелевого синхротронного спектрометра в моде рентгенофлуоресцентного микроэлементного анализа.

УСТАНОВКА

Спектрометр установлен, отъюстирован и апробирован на пучке СИ поворотного магнита канала 6.2 курчатовского источника СИ. На рис. 1 дана рентгенооптическая схема спектрометра.

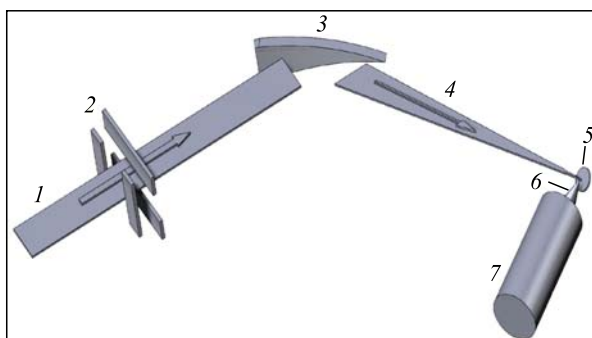


Рис. 1. Рентгенооптическая схема спектрометра. 1 — белый пучок СИ; 2 — щели; 3 — изгибаемый кристалл-монохроматор; 4 — сфокусированный полихроматический пучок; 5 — исследуемый образец; 6 — регистрируемый конус флуоресцентного излучения образца; 7 — полупроводниковый детектор

Белый пучок СИ (1) проходит через щели (2) и падает на изгибаемый кристалл-монохроматор (3). Сфокусированный полихроматический пучок (4) освещает исследуемый образец (5), помещаемый в фокусе. Часть флуоресцентного излучения (6) образца регистрируется полупроводниковым детектором (7). Управление элементами спектрометра автоматизировано и производится с помощью ЭВМ.

МОНОХРОМАТОР

Кристалл-монохроматор — кристалл Si (111) треугольной формы с основанием 50 мм, длиной 250 мм, толщиной 1 мм. Основание кристалла укрепляется в зажиме с вращательной степенью свободы. Неподвижный упор вершины кристалла располагается на регулируемом от вершины расстоянии в пределах 5–80 мм. Изгиб кристалла производится вращением зажима основания. Отражение пучка СИ происходит в горизонтальной

плоскости. Углы отражения определяются выходным окном вакуумного объема монохроматора и находятся в диапазоне от 6 до 30°. Эти углы соответствуют энергиям основной гармоники монохроматизированного излучения 19 и 4 кэВ соответственно. Нижний энергетический край диапазона возбуждаемых элементов определяется поглощением в воздушном промежутке от образца до детектора и спектральной чувствительностью самого детектора. При использовании К-оболочек для возбуждения флуоресценции нижний край диапазона кальций — ^{20}Ca , а верхний край ниобий — ^{41}Nb . При использовании L-оболочек возможно возбуждение элементов вплоть до конца периодической системы.

В вертикальном направлении фокусировка не производится, и размер пучка определяется щелями.

Монохроматор отъюстирован так, что пучок СИ проходит вдоль большой медианы кристалла, середина которой совпадает с вертикальной осью гониометра монохроматора и с осью вращения плеча спектрометра, на котором размещаются щели монохроматизированного пучка, камера образцов и детектор. Угол поворота плеча — от 6 до 30° относительно оси прямого пучка.

ФОКУСИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА МОНОХРОМАТОРА

Исследование фокусирующих свойств монохроматора проводилось по схеме, показанной на рис. 1, где вместо полупроводникового детектора и образца в плоскость образца (плоскость фокусировки) помещался позиционно-чувствительный детектор на базе сцинтиллятора, оптически сочлененного с камерой ProDia модели HS101H с охлаждаемой матрицей CCD 1024 × 122 пикселей. Размер пикселя детектора — 31 мкм.

Размер источника излучения (сгустка электронов в накопителе) — 200 × 1400 мкм по вертикали и горизонтали соответственно. Расстояние от точки излучения до изгибаемого кристалла-монохроматора — 22 м, расстояние от центра кристалла до детектора — 1370 мм.

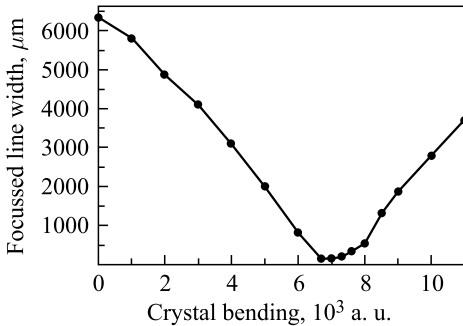


Рис. 2. Зависимость ширины сфокусированной линии от величины изгиба кристалла

На рис. 2 приведена зависимость горизонтального размера сфокусированного пятна в зависимости от величины изгиба кристалла-монохроматора.

Минимальный полученный горизонтальный размер пучка в фокусе не превышает 160 мкм.

Видно, что при изгибе ширина сфокусированной линии уменьшается с 6,5 мм до 160 мкм, т. е. примерно в 40 раз.

Отметим, что минимально возможный горизонтальный размер пятна на детекторе, т. е. размер изображения источника, обусловленный соотношением плеч оптической системы (22 м/1,37 м) и размером самого источника, составляет 87 мкм. Отличие расчетного размера 87 мкм от полученного экспериментально мы относим к неидеальности формы изгиба кристалла.

Были также измерены характеристики сфокусированной линии в зависимости от величины изгиба кристалла-монохроматора. На рис. 3 квадраты (BB) — отношения ширины нефокусируемого пятна к ширине сфокусированного пятна.

Оказалось, что отношение освещенностей растет практически обратно пропорционально горизонтальному размеру пучка. Из рис. 3 видно, что освещенность сфокусированного пятна растет почти в 40 раз. Это доказывает тот факт, что при увеличении изгиба потерь на отражение в кристалле-монокроматоре не происходит. Полная интенсивность пучка в фокусе определяется горизонтальным размером первичного пучка, падающего на монокроматор.

Следует отметить, что изгиб кристалла обеспечивает два полезных обстоятельства. Во-первых, обеспечивается фокусировка излучения в малую область и, таким образом, повышается локальность исследования по площади образца. Во-вторых, заметно расширяется полоса пропускания белого излучения по сравнению со случаем монохроматизации плоским кристаллом. Более широкая полоса возбуждающего излучения пропорционально увеличивает эффективность возбуждения флуоресценции.

Можно упомянуть работу [4], в которой также использовали более широкий энергетический интервал для возбуждения флуоресценции. Это достигалось использованием многослойных отражающих элементов. При этом ширина отражаемого энергетического интервала определялась конструкцией многослоек и не могла произвольно изменяться. Необходимость изменения ширины энергетического интервала возникает при исследовании образцов, содержащих элементы с близко расположенными флуоресцентными линиями. В нашем случае ширина энергетического интервала легко меняется изменением степени изгиба кристалла.

Отметим, что, применяя фокусировку для увеличения рабочего счета флуоресценции, нужно не забывать о возможной перегрузке детектора. Перегрузка детектора, в свою очередь, может привести к уширению линий и ухудшению энергетического разрешения прибора. Таким образом, описанный выше прием фокусировки пучка изгибом монокроматора наиболее целесообразно применять для сильно разбавленных образцов или при исследованиях с очень высокой локальностью по образцу.

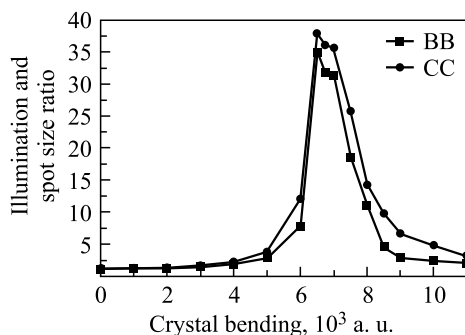


Рис. 3. Характеристики сфокусированной линии в зависимости от величины изгиба кристалла-монокроматора. Квадраты (BB) — отношения ширины нефокусируемого пятна к ширине сфокусированного пятна; кружки (CC) — отношения освещенностей между сфокусированным и нефокусируемым пятном

ДЕТЕКТОР

Используется кремниевый полупроводниковый детектор БДЕР-КИ-11К разрешением около 300 эВ на энергии 6 кэВ и диаметром чувствительной области 4 мм. Ось детектора была установлена горизонтально под углом 90° к пучку, возбуждающему флуоресценцию. Такое размещение оказывается наиболее выгодным для регистрации флуоресцентного излучения образца, как экспериментально было показано в нашей работе [5]. Дело в том, что излучение СИ из поворотного магнита сильно поляризовано и вектор основной

поляризации расположен горизонтально. Поэтому в горизонтальной плоскости упругое рассеяние этой поляризации на образце под углом, близким к 90° к возбуждающему пучку, сильно подавлено. В пределе, при точном угле 90° , оно стремится к нулю.

Полупроводниковый детектор может хорошо разрешать спектр, содержащий упругое рассеяние возбуждающего излучения и флуоресценцию от исследуемого образца. Однако фотоны упругого рассеяния дополнительно загружают детектор, ограничивая скорость счета полезного излучения. Поэтому подавление рассеяния основной поляризации в направлении детектора очень полезно.

Излучение с вертикальным вектором поляризации в рассеянном пучке неизбежно остается, но оно сравнительно мало. Далее можно воспользоваться разницей вертикальных распределений разных поляризаций. Так, зажимая щели в вертикальном направлении, можно дополнительно подавить возбуждающий поток вертикальной поляризации, потеряв мало интенсивности горизонтальной, основной поляризации.

ПРИМЕРЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Рассмотрим примеры проведения флуоресцентного анализа на дооборудованном спектрометре. Во всех экспериментах энергия электронного пучка в накопителе была 2,5 ГэВ.

На рис. 4 приведен экспериментальный спектр флуоресценции образца, представляющего собой полимерную подложку толщиной 40 мкм со слоем меди толщиной 50 нм, на который нанесен слой золота толщиной 20 нм.

Расстояние от образца до ППД — 130 мм. Размер пучка СИ на образце — 200×250 мкм. Время экспозиции составило 300 с при токе накопителя 84 мА. Энергия возбуждающего флуоресценцию излучения $E = 13,7$ кэВ, ширина полосы возбуждающего излучения определялась степенью изгиба кристалла-монокроматора и составляла $\Delta E = 200$ эВ.

На рис. 4 отчетливо видны интенсивные линии меди — $\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\text{CuK}_{\beta 1}$ и золота — $\text{AuL}_{\alpha 1}$, $\text{AuL}_{\beta 1}$, $\text{AuL}_{\gamma 1}$. В мягкой области спектра — линии, относящиеся к подложке.

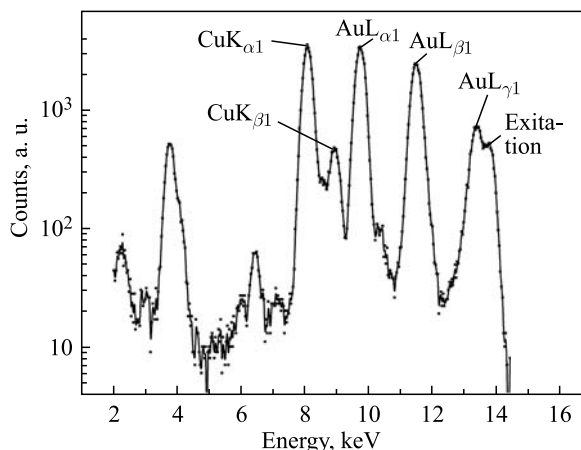


Рис. 4. Флуоресценция образца — полимерная подложка толщиной 40 мкм, на ней Cu — 50 нм, и на меди — Au — 20 нм

Приведенный спектр носит демонстративный характер. Поэтому мы не проводили анализа слабых линий, в том числе не рассматривали неизбежно появляющиеся так называемые «пики вылета», связанные с флуоресценцией кремния — материала детектора.

Мы также не рассматривали пики, обусловленные попаданием в детектор пары одинаковых по энергии квантов, расстояние между которыми во времени меньше разрешающего времени детектора. Такие пики возникают в спектре на удвоенной энергии рассматриваемого фотона. Интенсивность появления пиков с удвоенной энергией зависит от загрузки детектора и тем самым ограничивает эту загрузку. Рассмотренное обстоятельство следует учитывать при анализе малых примесей в исследуемой пробе при возможном наложении пиков этой примеси и рассмотренных пиков с удвоенной энергией.

Для выяснения роли высших гармоник в излучении был выполнен следующий эксперимент. Был установлен образец свинца (толщина 1 мм). Энергия возбуждающего излучения была выбрана $E = 9,7$ кэВ, что меньше энергии, необходимой для возбуждения L-оболочек свинца ($E_{L_I} = 15,9$ кэВ, $E_{L_{II}} = 15,2$ кэВ, $E_{L_{III}} = 13,1$ кэВ). Расстояние образец–детектор составляло 90 мм.

На рис.5 приведен спектр флуоресценции образца свинца, измеренный в этих условиях.

Хорошо видны интенсивные линии флуоресценции L свинца — PbL_{α_1} , PbL_{β_1} и PbL_{γ_1} . Появление этих линий следует отнести за счет возбуждения L-флуоресценции свинца высшими гармониками, имеющимися в падающем пучке. Именно, третьей ($E = 29,1$ кэВ) и четвертой ($E = 38,8$ кэВ) гармониками. (Вторая гармоника, как известно, от системы плоскостей (111) структуры кремния не отражается.) Слабые линии рассеяния этих гармоник, сильно подавленного под углом, близким к 90° , также видны в спектре. В рассматриваемом случае возбуждение L-флуоресценции свинца высшими гармониками можно рассматривать как полезное. Более того, при использовании третьей гармоники верхний край диапазона исследуемых элементов достигает олова — ^{50}Sn . В этом спек-

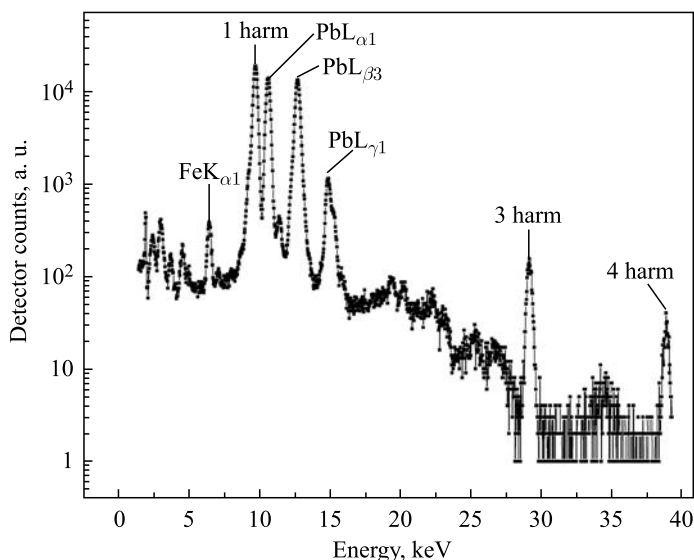


Рис. 5. Спектр флуоресценции свинца. Энергия основной гармоники 9,7 кэВ

тре мы не рассматриваем такой малый эффект, как комптоновский сдвиг рассеянного возбуждающего излучения.

Для расшифровки сложного состава образца часто используется процедура измерения нескольких флуоресцентных спектров при различных энергиях падающего на образец излучения. Энергии падающего излучения по очереди возбуждают разные совокупности элементов, содержащихся в образце. Для применения такой процедуры необходимо очистить пучок возбуждающего излучения от высших гармоник.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дооборудованный EXAFS-D-спектрометр позволяет проводить исследования микро-элементного состава образцов с локальностью по площади образца порядка 150 мкм. Основная гармоника монохроматизированного излучения обеспечивает диапазон возбуждения К-краев поглощения исследуемых элементов от кальция ^{20}Ca до ниобия ^{41}Nb . При использовании третьей гармоники диапазон расширяется до олова ^{50}Sn . При использовании L-краев поглощения исследуемых элементов диапазон простирается до конца периодической системы.

Легко изменяемая энергетическая ширина монохроматизированного пучка, использующегося для возбуждения флуоресценции, позволяет варьировать условия эксперимента в случае анализа образцов сложного состава.

Благодарности. Измерения проведены на оборудовании НИЦ «Курчатовский институт» с частичным финансированием за счет средств Соглашения о предоставлении субсидии от 15 августа 2014 г. № 14.619.21.0002 (уникальный идентификатор RFMEFI61914X0002) между Министерством образования и науки Российской Федерации и НИЦ «Курчатовский институт».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Snigireva I., Snigirev A.* X-Ray Microanalytical Techniques on Synchrotron Radiation // *J. Environ. Mon.* 2006. V. 8. P. 33–42.
2. *Aksenov V. L. et al.* Universal Energy-Dispersive EXAFS Spectrometer on the SR Beam at the “Kurchatov Institute” National Center // *Nucl. Instr. Meth. A.* 2000. V. 448. P. 122–125.
3. *Tutyunnikov S. I. et al.* Physical Startup of Energy Dispersive EXAFS Spectrometer at Kurchatov Center of Synchrotron Radiation and Nanotechnologies // *Phys. Part. Nucl. Lett.* 2009. V. 6, No. 6. P. 483–487.
4. *Falkenberg G. et al.* Upgrade of the X-Ray Fluorescence Beamline at HASYLAB/DESY // *X-Ray Spectr.* 2001. V. 30. P. 170–171.
5. *Артёмьев А. Н. и др.* Монтаж и наладка стенда для измерения EXAFS-спектров и разработка методики проведения экспериментов. Препринт Ин-та атомной энергии ИАЭ-6257/9. М., 2002. 27 с.

Получено 30 марта 2016 г.