

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Физический институт им. П.Н. Лебедева

Российской академии наук

На правах рукописи

Гижа Сергей Сергеевич

АНАЛИЗ И ФИЛЬТРАЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ С  
ПОМОЩЬЮ ПРИЗМЕННОЙ АЛМАЗНОЙ ОПТИКИ И МОЗАИЧНЫХ  
КРИСТАЛЛОВ

Специальность 01.04.05 – Оптика

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук

Турьянский Александр Георгиевич

Москва – 2018

## Оглавление

Список условных обозначений	6
Введение	7
Общая характеристика работы	7
Актуальность проблемы	7
Цель работы	8
Научная новизна работы	9
Методы исследований	10
Практическая значимость работы	11
Личный вклад автора	12
Положения, выносимые на защиту	12
Степень достоверности полученных результатов	13
Апробация результатов	13
Список опубликованных работ	14
Структура и объем работы.	16
Глава 1. Обзор литературы	17
§1.1. Особенности взаимодействия рентгеновского излучения с веществом	17
§1.2. Монохроматоры из высокоориентированного пиролитического графита	18
§1.3. Рентгеновская призма	20
§1.4. Рентгеновская рефлектометрия	23
§1.5. Рентгенофлуоресцентный анализ	26
§1.6. Анализ спектров поглощения рентгеновского излучения	29
§1.7. Заключение к обзору литературы. Постановка задачи	30

Глава 2. Быстрая энергодисперсионная рентгеновская рефлектометрия	31
§2.1. Алмазная призма. Краевой дифракционный эффект	31
2.1.1. Постановка задачи	31
2.1.2. Измерительная схема	32
2.1.3 Ожидаемые и зарегистрированные результаты измерений	34
2.1.4 Объяснение полученных результатов	35
2.1.5. Заключение к §2.1	39
§2.2. Энергодисперсионная рентгеновская рефлектометрия	39
2.2.1. Постановка задачи	39
2.2.2. Выбор призмы для энергодисперсионной рентгеновской рефлектометрии	40
2.2.3. Экспериментальная схема	42
2.2.4. Калибровка измерительной схемы	44
2.2.5. Исследованные образцы и результаты измерений	47
2.2.6. Дальнейшее развитие метода	49
§2.3. Выводы к главе 2	51
Глава 3. Применение мозаичных структур для повышения чувствительности рентгенофлуоресцентного анализа	53
§3.1. Исследование структурных особенностей высокоориентированного пиролитического графита	53
3.1.1. Постановка задачи	53
3.1.2. Описание измерительной схемы	54
3.1.3. Результаты измерений	54
3.1.3. Заключение к §3.1	59
§3.2. Широкополосный рентгеновский режекторный фильтр	60

3.2.1. Постановка задачи	60
3.2.2. Экспериментальная схема	61
3.2.3. Свойства режекторного фильтра	63
3.2.4. Использование набора пленок в качестве фильтра	65
3.2.5. Результаты измерений	66
3.2.6. Заключение к §3.2	67
§3.3. Использование монохроматора-поляризатора и поликапиллярной оптики	68
3.3.1. Постановка задачи	68
3.3.2. Схема измерений	69
3.3.3. Исследование свойств кристалла-поляризатора	72
3.3.4. Результаты измерений.	74
3.3.5. Заключение к §3.3	76
§3.4. Выводы к главе 3	77
Глава 4. Измерение малых концентраций примесей методом рентгеновской спектрометрии скачков фотопоглощения	78
§4.1. Применение рентгеновских зеркал в качестве фильтра для метода рентгеновской спектрометрии скачков фотопоглощения	78
4.1.1. Измерительная схема	78
4.1.2. Описание метода	82
4.1.3. Результаты измерений	83
4.1.4. Заключение к §4.1	83
§4.2. Применение широкополосного монохроматора для метода рентгеновской спектрометрии скачков фотопоглощения	85
4.2.1. Измерительная схема	85

4.2.2. Проведение измерений	87
4.2.3 Результаты измерений	89
4.2.4 Заключение к §4.2	91
§4.3. Выводы	93
Заключение	94
Основные результаты работы:	94
Благодарности	95
Список литературы	96

**Список условных обозначений**

РФА – Рентгеновский Флуоресцентный Анализ

ВПГ – Высокоориентированный Пиролитический Графит

РССФ – Рентгеновская Спектрометрия Скачков Фотопоглощения

XAFS – X-ray Absorption Fine Structure – тонкая структура рентгеновского поглощения

NEXAFS – Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure – тонкая структура рентгеновского поглощения вблизи скачка

EDXRF – Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence – энергодисперсионная рентгеновская флуоресценция

WDXRF – Wave-Dispersive X-Ray Fluorescence – рентгеновская флуоресценция с волновой дисперсией

## **Введение**

### **Общая характеристика работы**

В работе представлены результаты исследования распространения и дисперсии рентгеновского излучения в призмах, в слоистых наноструктурах, растворах и мозаичных кристаллах, предложены новые методы высокочувствительного рентгенофлуоресцентного анализа, обосновано новое направление диагностики - быстрый энергодисперсионный анализ с помощью призмной алмазной оптики.

### **Актуальность проблемы**

Рентгеновская рефлектометрия является одним из основных методов контроля параметров тонких пленок. Особый интерес представляет исследование кинетики процессов в тонких пленках, а также быстропротекающих процессов, возникающих при интенсивном внешнем воздействии, например, при облучении импульсами лазера или пучками заряженных частиц. Исследование таких процессов открывает возможность конструирования резонаторов, зеркал, многослойных структур, способных длительно выдерживать значительные тепловые и радиационные нагрузки. Однако в настоящее время это направление практически мало изучено. Проблема заключается в том, что классическая рефлектометрия с механическим угловым сканированием и энергодисперсионная полупроводниковая спектрометрия являются «медленными методами» с характерными временами анализа  $\sim 0.1 - 1$  часа и поэтому не применимы для исследования быстрых процессов. Таким образом, разработка новых подходов, позволяющих проводить контроль быстрого изменения параметров, является ключевым условием для развития этого направления.

Рентгеновская спектрометрия активно применяется для решения широкого класса задач. Метод рентгенофлуоресцентного анализа является эталонным методом определения элементного состава и используется во многих областях науки и техники. Рентгеновская абсорбционная спектрометрия применяется для

определения структурных параметров в аморфных средах, анализа положения атомов в кристаллической решетке, характеристики химических связей, определения концентрации примесей. В настоящее время в лабораторных условиях не удастся достичь чувствительности, сравнимой с результатами синхротронных каналов, поскольку на синхротронах обычно применяется монохроматическое и поляризованное излучение, что принципиально важно для получения максимальной чувствительности элементного анализа с помощью РФА. Поэтому для повышения чувствительности РФА необходима разработка новых подходов, позволяющих получать монохроматическое и поляризованное излучение от лабораторных микрофокусных источников, а также проводить эффективную фильтрацию спектров рассеяния и флуоресценции.

### **Цель работы**

Исследование структурных и рентгенооптических характеристик кристаллов алмаза и высокоориентированного пиролитического графита (ВПГ). Разработка на их основе высокоэффективных диспергирующих и фильтрующих элементов спектрометрических схем. Обоснование и экспериментальное подтверждение метода быстрой энергодисперсионной спектрометрии на базе призмной алмазной оптики. Обоснование и экспериментальное подтверждение высокочувствительных энергодисперсионных методов с использованием дифракционной поляризации и спектральной режекции первичных пучков.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи.

Исследованы:

- особенности дифракционного отражения рентгеновского излучения от мозаичных структур, в частности от ВПГ, природных и синтетических кристаллов алмаза;
- дифракционные явления, возникающие при прохождении монохроматического рентгеновского излучения через алмазную призму;



- интерференционные картины, получаемые при отражении полихроматического рентгеновского излучения от тонкопленочных структур с известными параметрами.

- растворы фармпрепаратов с различной концентрацией наночастиц Ag, Cd и растворы солей Pb и Br;

Разработаны лабораторные экспериментальные схемы и методы:

- спектральной режекции первичных спектров с помощью структур на основе ВПГ и фильтрации с помощью последовательного отражения от рентгеновских зеркал;

- поляризации и монохроматизации первичного излучения с использованием поликапиллярной оптики и мозаичных кристаллов алмаза.

Обоснован и разработан метод быстрой энергодисперсионной рефлектометрии с использованием синхротронных источников излучения и призмной алмазной оптики.

### **Научная новизна работы**

В работе впервые получены следующие результаты:

1. Разработана энергодисперсионная рефлектометрическая схема на базе призмной оптики, позволяющая получать интерференционную картину в широком диапазоне изменения модуля вектора рассеяния  $q$  без углового сканирования. С помощью разработанной призмной рентгеновской оптики на синхротронном канале ESRF исследовано отражение полихроматического рентгеновского излучения от тонких пленок на поверхности твердого тела. Обоснована возможность изучения параметров таких структур с временным разрешением порядка длительности рентгеновского импульса.

2. Созданы высокочувствительные энергодисперсионные схемы с полупроводниковым спектрометром для определения концентрации примесей по скачкам рентгеновского фотопоглощения. Оптимизация спектра в исследуемой полосе обеспечивается путем последовательных отражений прошедшего через

образец излучения от рентгеновских зеркал и изменения угла скольжения анализируемого пучка, либо путем выделения исследуемой области при помощи статических, либо качающихся пленок ВПГ. Представлены результаты измерения спектров поглощения в тестовых образцах. Показана возможность численного решения задачи деконволюции путем сглаживания XAFS-осцилляций степенными функциями.

3. Выполнена эффективная режекторная фильтрация непрерывного рентгеновского спектра возбуждения в области энергии излучения  $E \geq 8$  кэВ. Это позволило резко повысить чувствительность энергодисперсионной рентгеновской спектрометрии при детектировании слабых флуоресцентных линий. Спектральная режекция осуществляется путем пропускания первичного пучка через высокоориентированный пиролитический графит с заданными структурными параметрами. Дифракционная экстинкция в пирографите обеспечивает возможность ослабления интенсивности более, чем на 20 дБ и режекции спектральной полосы шириной  $\sim 1$  кэВ. Снижение статистических флуктуаций фона упруго рассеянного излучения достигается при совмещении положений дна сформированной спектральной долины и анализируемой флуоресцентной линии. Предложенная схема режекторной фильтрации позволяет также подавлять интенсивные характеристические линии в первичном и рассеянном спектрах излучения.

4. Получены интенсивные поляризованные монохроматические рентгеновские пучки с помощью поликапиллярной оптики и мозаичного кристалла алмаза. Использование такого излучения для генерации флуоресцентных линий позволяет достигнуть в плоскости поляризации резкого снижения уровня рассеянного возбуждающего сигнала.

### **Методы исследований**

Работа проведена с использованием следующего экспериментального оборудования: многофункционального рентгеновского комплекса CompleFlex-5,

обеспечивающего возможность проведения рентгеновской рефлектометрии, дифрактометрии, малоуглового рассеяния, рентгеновского флуоресцентного анализа и рефрактометрии, полупроводникового рентгеновского спектрометра Amptek 123, интерферометра Zygo и оборудования канала ID10 синхротрона ESRF, в том числе системой позиционирования Huber и координатно-чувствительных детекторов Basler и Maxipix.

### **Практическая значимость работы**

Разработанный метод быстрой энергодисперсионной рефлектометрии, открывает возможность развития нового направления – анализа кинетики быстропротекающих процессов в наноразмерных тонких пленках и монослоях, в том числе диффузии на границах раздела, осаждения и испарения вещества на поверхности объекта, термического расширения и абляции.

Обнаруженное явление интерференционная модуляции преломленного излучения, возникающее при параболическом отклонении преломляющей грани от плоскости может быть использовано для оценки степени однородности пористых структур и композитных структур.

Разработан лабораторный метод измерения концентраций тяжелых элементов в легких матрицах по скачкам рентгеновского фотопоглощения с фильтрацией первичного рентгеновского спектра, который уже нашел применение в совместных исследованиях с группами, занимающимися разработкой фармпрепаратов и систем доставки фармпрепаратов. Также этот метод может найти применения в медицине, например, для исследования фармакокинетики препаратов на основе брома, висмута и других тяжелых элементов.

Разработаны эффективные методы повышения отношения сигнал/шум при проведении рентгенофлуоресцентного анализа, с использованием полосового рентгеновского фильтра из ВПГ и с использованием поликапиллярной рентгеновской оптики и кристалла монохроматора-поляризатора на базе мозаичного кристалла алмаза.

### **Личный вклад автора**

Все результаты настоящей работы получены автором или при его определяющем участии. Сборка лабораторного измерительного оборудования, техническая реализация измерительных схем и проведение измерений анизотропных дифракционных свойств пиролитического графита, спектров рентгеновского поглощения и спектров рентгеновской флуоресценции проведены соискателем лично.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Дисперсионная схема на базе призмной алмазной оптики обеспечивает возможность безынерционного анализа спектров рентгеновского отражения при исследовании планарных наноструктур и монослоев в диапазоне  $\sim 6-20$  кэВ с разрешением  $\sim 10$  эВ вблизи энергии 10 кэВ, что позволило более, чем на два порядка увеличить временное разрешение метода рентгеновской рефлектометрии.

2. Мозаичные кристаллы алмаза с ориентацией отражающих плоскостей (113) и коллимирующей поликапиллярной оптики позволяют получать в лабораторных условиях на линии  $\text{CuK}_\alpha$  поляризованные монохроматические рентгеновские пучки с потоком более чем  $10^6$  фот/с, что позволяет добиться повышения чувствительности при рентгенофлуоресцентном анализе вплоть до двух порядков.

3. Эффективная дифракционная режекторная фильтрация полихроматического рентгеновского излучения возможна при помощи фильтров на основе высокоориентированного пиролитического графита с углом мозаичности  $0,4 - 0,8^\circ$ . Применение таких фильтров позволяет выполнять режекцию, либо выделение полос шириной от одного до нескольких кэВ, что позволяет более чем на порядок повысить отношение сигнал/шум при анализе спектров пропускания и рентгенофлуоресцентном анализе с полихроматическим возбуждающим пучком.

### **Степень достоверности полученных результатов**

Явления, обнаруженные в данной работе, согласуются с волновой теорией дисперсии и рассеяния рентгеновского излучения для комплексного показателя преломления. Достоверность результатов, получаемых при использовании новых методов исследований, подтверждаются контрольными измерениями с использованием стандартных общепризнанных методик.

### **Апробация результатов**

Результаты работы докладывались и обсуждались на 8\_Всероссийских и 8 Международных научных конференциях:

- VIII международная конференция «Нанотехнологии производству», Фрязино 2012 год.
- 55-я Научная конференция МФТИ, Долгопрудный 2012.
- XIV Школа молодых ученых «Актуальные проблемы физики» Звенигород 2012.
- PASI 2013 workshop, Luxembourg 2013 02-05 june.
- NANO-2013, International symposium «Nanostructures: Physics and Technology» Санкт-Петербург, 2013, 24-28 июня.
- Второй съезд аналитиков России, Москва, 23-27 сентября 2013.
- 56-я конференция МФТИ, Долгопрудный 2013.
- V. Всероссийская молодежная конференция по фундаментальным и инновационным вопросам современной физики, Москва, 2013
- XV Школа молодых ученых «Актуальные проблемы физики», Москва 2014.
- 57-я конференция МФТИ, Долгопрудный 2014
- The International Joint School "Smart Nanomaterials and X-ray Optics 2016: Modeling, Synthesis and Diagnostics" oct 12-16, 2016.Kaliningrad
- Raciri summer school 2016, 21-28 august, Repino.
- AFMAT2016 Conference, Antalya, Turkey 2016
- Третий съезд аналитиков России, 8-13 октября, 2017, Москва.

- Denver X-ray Conference, 31 July – 4 August 2017, Big Sky, Montana, USA.
- Workshop on Decommission and decontamination at Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant, Tokyo, Japan, 22-23 Jan, 2018.

Также по материалам диссертации опубликовано 7 научных статей в журналах, индексируемых в базах WOS и Scopus, 1 научная статья в журнале, входящем в список индексируемых ВАК, а также 5 тезисов докладов в сборниках по материалам конференций. Список опубликованных работ приводится в конце диссертации.

### **Список опубликованных работ**

Основные результаты диссертации, опубликованные в журналах, входящих в базы Wos и Scopus:

1. Турьянский А.Г., Гижа С.С., Сенков В.М. *Анизотропия дифракционных характеристик тонких пленок пиролитического графита* // Письма в журнал технической физики. – 2013. – Т. 39. – №. 6. – С. 573-575. DOI:10.1134/S1063785013060254

2. Турьянский А.Г., Коновалов О.В., Гижа С.С., Бейлин Н.Д. *Краевой дифракционный эффект при рефракции рентгеновского излучения в алмазной призме* // Письма в ЖЭТФ. – 2014. – Т. 100. – №. 8. – С. 540-542. DOI: 10.1134/S0021364014200119

3. Турьянский А.Г., Гижа С.С., Сенков В.М., Савельев С.К. *Энергодисперсионная рентгеновская спектрометрия скачков фотопоглощения с фильтрацией спектра рентгеновскими зеркалами* // Письма в журнал технической физики. – 2014. – Т. 40. – №. 4. – С. 346-349. DOI: 10.1134/S1063785014040269

4. Турьянский А.Г., Гижа С.С., Сенков В.М., Пиршин И.В., Станишевский Я.М. *Режекторная фильтрация спектра возбуждения при энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии слабых сигналов* // Письма в ЖЭТФ. – 2016. – Т. 104. – №. 6. – С. 417-420. DOI: 10.1134/S0021364016180120

5. Turyanskiy A.G., Gizha S.S., Senkov V.M., Stanishevskiy Ya.M. *The energy dispersive scheme of X-ray fluorescence analysis with a crystal polarizer and polycapillary optics* //X-Ray Spectrometry. – 2017. – Т. 46. – №. 6. – С. 548-553. DOI: 10.1002/xrs.2794

6. Турьянский А. Г., Гижа С. С., Коновалов О. В. *Быстрая и ультрабыстрая энергодисперсионная рентгеновская рефлектометрия на основе призменной оптики* //Письма в ЖЭТФ. – 2017. – Т. 106. – №. 12. – С. 789-793.

7. Турьянский А.Г., Гижа С.С., Сенков В.М., Станишевский. Я. М. *Энергодисперсионная схема с полосовым фильтром для определения содержания тяжелых элементов по спектрам рентгеновского поглощения* //Известия РАН. Серия физическая – 2018 – Т 82, Вып 4, стр 369-371.

Основные результаты диссертации, опубликованные в журналах, входящих в перечень журналов, рецензируемых ВАК:

1. Турьянский А.Г., Анисимов В.И., Бейлин Н.Д., Герасименко Н.Н., Гижа С.С., Капустянов В.Е., Пиршин И.В., Сенков В.М., Смирнов Д.И. *Аналитическая система CompleXRay для рентгеновской диагностики наноструктур* //Нанотехника. – 2012. – №. 4(32). – С. 7-12 - 2012, выпуск 4(32) стр 7-12

Тезисы докладов в сборниках трудов конференций:

1. Гижа С.С., Бейлин Н.Д. *Новые возможности для исследования слоистых наноструктур с помощью относительной рефлектометрии*// Сборник трудов. 55й Научной конференции МФТИ, Долгопрудный 2012, стр 75-76.

2. Гижа С.С. *Энергодисперсионная рентгеновская спектрометрия скачков фотопоглощения с фильтрацией спектра рентгеновскими зеркалами*//Сборник трудов. V Всероссийской молодежной конференции по фундаментальным и инновационным вопросам современной физики, Москва 2013, стр 145

3. Turyanskiy A.G., Gizha S.S., Senkov V.M., Arapkina L.V., Chapnin V.A., Chizh K.V., Kalinushkin V. P., Storozhevykh M. S., Uvarov O.V., Yuryev V.A. *Investigation of quantum-dimensional structure parameters by X-ray, optical, scanning tunneling and transmission electron microscopy*// Abstract book NANO-2013, International symposium «Nanostructures: Physics and Technology» p 166-167.
4. Gizha S.S. *Edge diffraction effect at the refraction of X-Rays in a diamond prism*// Book of abstracts, The International Joint School "Smart Nanomaterials and X-ray Optics 2016, p 21
5. Гижа С.С. *Исследование параметров тонких пленок методом быстрой энергодисперсионной рефлектометрии*// Сборник трудов XV Школы молодых ученых «Актуальные проблемы физики» стр 23-24

Иные публикации по теме диссертации:

1. Турьянский А.Г., Гижа С.С. и др. *Многоканальный аналитический рентгеновский комплекс на базе яркого микрофокусного источника* //Наноиндустрия. – 2015. – №. 7. – С. 40-51. DOI:10.22184/1993-8578.2015.61.7.40.50
2. Хаддаж М.Х., Гижа С.С. и др., *Иммобилизация биогенных наночастиц сульфида серебра на полимерные микросферы для создания функциональных комбинированных наноматериалов* //Актуальная биотехнология. – 2016. – №. 3(18). – С. 63-63.

### **Структура и объем работы.**

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения, содержит 104 стр., включая 37 рисунков и список литературы из 89 наименований.



## Глава 1. Обзор литературы

### §1.1. Особенности взаимодействия рентгеновского излучения с веществом

В данной работе рассматривается рентгеновское излучение с энергиями порядка 2 – 40 кэВ. В рассматриваемом диапазоне коэффициент преломления среды, содержащей только один элемент, задается выражением [1-5]

$$n = 1 - \frac{2\pi e^2 N}{\omega^2 m} [f_0 + f'(\omega) + if''(\omega)] = 1 - \delta - i\beta, \quad (1.1)$$

где  $f_0$ ,  $f'$  и  $f''$  - атомные факторы рассеяния, связанные соответственно с томсоновским рассеянием, аномальным рассеянием и фотопоглощением,  $N$  – число атомов в  $\text{см}^3$ ,  $e$  и  $m$  – заряд и масса электрона,  $\omega$  – циклическая частота падающего излучения. Величины  $\delta$  и  $\beta$  – общепринятые обозначения действительной и мнимой частей декремента показателя преломления. Стоит отметить, выполняются условия  $\delta \ll 1$  и  $\beta \ll 1$ , а также, что  $\text{Re}(n) < 1$ .

В случае многокомпонентной среды  $n$  задается выражением

$$n = 1 - \sum_i \frac{2\pi e^2 N_i}{\omega^2 m} [f_{i0} + f'_i(\omega) + if''_i(\omega)], \quad (1.2)$$

где параметры с индексом  $i$  соответствуют  $i$ -тому химическому элементу, присутствующему в среде.

Значения атомных факторов рассеяния для большинства атомов в рассматриваемом диапазоне энергий известны с высокой точностью [6, 7]. Однако значения этих табулированных данных – это значения, полученные для разреженных газовых сред. Переход к конденсированному состоянию вещества осуществляется путем введения плотности материала  $\rho$ , однако при этом не учитывается влияние на коэффициент  $n$  состава образца и его структуры. Поэтому во многих случаях появляются значительные поправки к величине  $n$ . Одним из таких случаев, является область дифракции.

Для излучения с энергиями 2 – 40 кэВ, длины волн находятся в диапазоне  $\sim 0.3 - 6 \text{ \AA}$ , что сопоставимо по величине с межатомными расстояниями и параметрами кристаллических решеток твердых тел. В случае с кристаллами возможно выполнение дифракционного условия [1, 2]

$$2d(hkl)\sin\theta = n\lambda, \quad 1.3$$

где  $d(hkl)$  – межплоскостное расстояние для плоскостей решетки  $(h, k, l)$ ,  $\theta$  – угол падения лучей на эти плоскости,  $\lambda$  – длина волны излучения,  $n$  – целое число. Таким образом, возникает возможность селекции из рентгеновского пучка линии с длиной волны  $\lambda$  и шириной  $\Delta\lambda$ . Благодаря этому, кристаллы нашли широкое применение в рентгеновской оптике для выделения и отражения монохроматических рентгеновских линий, на их основе разработано множество рентгенооптических элементов [8, 9, 10]. Особое место при работе с рентгеновским излучением занимают мозаичные кристаллы, для которых ширина выделяемой полосы  $\Delta\lambda$  многократно превышает аналогичный показатель для идеального кристалла [1, 11]. В частности, широкое распространение для работы с рентгеновским излучением кристаллов получили мозаичные кристаллы высокоориентированного пиролитического графита [12].

## **§1.2. Монохроматоры из высокоориентированного пиролитического графита**

Рентгеновские монохроматоры из высокоориентированного пиролитического графита широко используются в экспериментальной технике и аналитическом оборудовании для фокусировки и монохроматизации рентгеновских пучков, а также для рентгеноспектральных измерений [13-17]. В последнее время благодаря улучшению технологии получения ВПГ в кристаллографическом направлении  $[0\ 0\ 1]$ , перпендикулярном базовой плоскости графита, достигнут размер кристаллических блоков  $D \sim 1 \text{ мкм}$  [18]. Это принципиально обеспечивает получение с помощью ВПГ в спектральной области  $\lambda > 0.1 \text{ нм}$  достаточно высокого спектрального разрешения  $\lambda/\Delta\lambda = 10^3 \div 10^4$ . Однако

вследствие малости величины линейного коэффициента ослабления  $\mu$  графита при прохождении излучения через монохроматор происходит объемное размытие зоны дифракционного отражения, что не позволяет достичь расчетных характеристик спектрального разрешения. Для устранения указанного эффекта при спектрометрических измерениях и выделения узкой спектральной полосы в работах [13, 14] предложено использовать пленки ВПГ толщиной  $t \sim 50$  мкм, на их основе были разработаны полупрозрачные рентгеновские монохроматоры [19]. Поскольку для пленок с углом мозаичности  $\omega < 20'$  пиковый коэффициент отражения может достигать величины  $0.7R_v$ , где  $R_v$  — пиковый коэффициент отражения для объемных монохроматоров, это обеспечивает высокую эффективность спектрометрических измерений. Пленочные ВПГ-монохроматоры позволяют также получить достаточно высокое пространственное разрешение, которое определяется шириной сечения зондирующего пучка и величиной геометрического уширения  $s$  вследствие конечной толщины  $t$  пленки  $s \sim t / \operatorname{tg}(\theta_B)$  ( $\theta_B$  — брэгговский угол дифракции). Минимизация указанных параметров требуется при монохроматизации отраженных и рассеянных пучков в различных системах сканирования с двухкоординатным приемником и регистрации угловых и пространственных распределений рентгеновского излучения.

К сожалению, пленки высокоориентированного пиролитического графита не являются однородным материалом. В работе [19] показаны зависимости коэффициента отражения, углов мозаичности  $\Delta\omega$  и интегральной пленок ВПГ разной толщины в зависимости от координаты на поверхности пленки (Рис.1.1). Наличие таких неоднородностей требует дополнительного внимания при разработке экспериментальных схем и последующей юстировке. В то же время, также необходимы дополнительные исследования анизотропии пленок ВПГ, в частности, анализ изменения коэффициента отражения и угла мозаичности при повороте пленки вокруг нормали к поверхности.

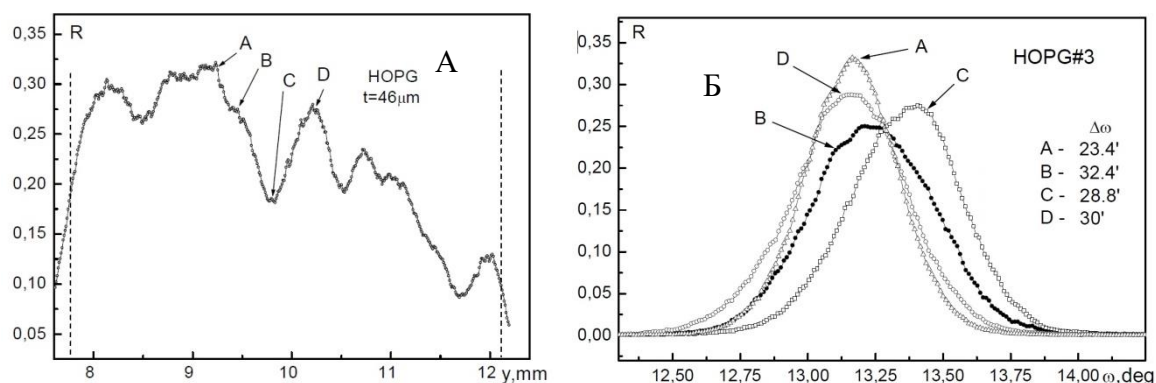


Рис.1.1. Зависимость локальной величины коэффициента отражения R от координаты для пленки высокоориентированного пиролитического графита толщиной 46 мкм(А), кривые качания и значения углов мозаичности в точках А,В,С,Д (Б)

Пленки ВПГ уже нашли широкое применение в рентгеновской технике, однако не теряют своей актуальности как задача по разработке новых оптических элементов на базе ВПГ, так и задача по поиску и разработке альтернативных мозаичных кристаллов с углами мозаичности порядка  $0.1^\circ$ .

### §1.3. Рентгеновская призма

Как видно из (1.2), коэффициент преломления материала  $n$  меняется с изменением частоты  $\omega$  колебаний, следовательно, на границе раздела двух сред должна наблюдаться дисперсия. В то же время ввиду малости коэффициента  $\delta$ , данный эффект оказывается слабо выраженным, что затрудняет его применение на практике.

Впервые угловая дисперсия рентгеновских лучей при помощи призмы была обнаружена в 1924г. [20] и вскоре нашла применение для определения коэффициентов преломления различных материалов [21, 22, 23]. Однако классическая схема использования призмы для отклонения рентгеновского пучка по ряду причин является малоэффективной для разложения рентгеновского излучения в спектр (рис.1.2). Действительно, если рентгеновский пучок с циклической частотой  $\omega$  падает из вакуума на преломляющую грань призмы, выполненной из материала с коэффициентом преломления  $n_\omega = 1 - \delta - i\beta$  под углом  $\theta$ , то согласно закону Снеллиуса [24], выполняется соотношение

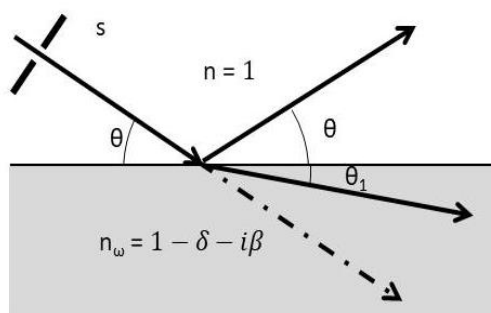


Рис.1.2. Схема преломления рентгеновского луча на границе раздела вакуум – материал призмы.

$$\cos\theta = (1 - \delta)\cos\theta_1 \quad 1.4$$

Угол  $\theta_c$ , при котором выполняется условие  $\cos\theta_c = 1 - \delta$  называют углом полного внешнего отражения или критическим углом. Из формул Френеля для амплитуд прошедшей и отраженной волн [24, 25] следует, что при приближении  $\theta$  к  $\theta_c$  резко возрастает коэффициент отражения, и излучение практически перестает проникать в материал призмы. Для отклонения пучка из 1.4 получаем

$$\Delta\theta = \theta - \theta_1 = \theta - \arccos(\cos(\theta)/(1 - \delta)), \quad 1.5$$

Графики зависимостей  $\Delta\theta(\theta)$  для различных значений  $\delta$  приведены на рис.1.3.

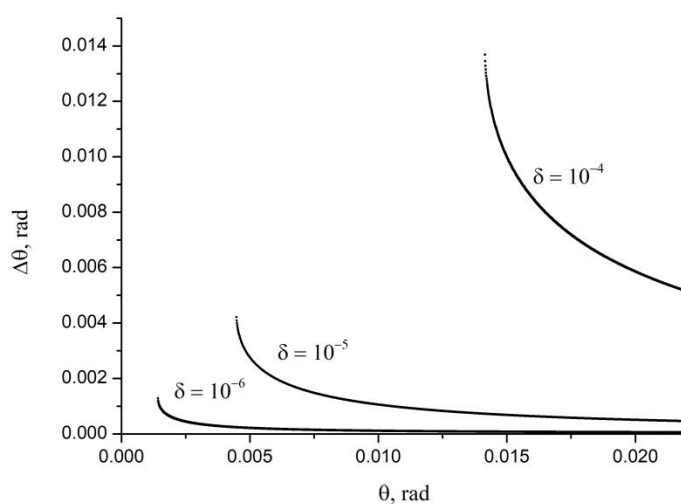


Рис.1.3. Зависимости угла отклонения от угла падения при различных значениях  $\delta$ .

Вблизи  $\theta_c$ , применяя в 1.4 разложения в ряд, получаем что

$$\Delta\theta \approx 2\delta / (\theta + \theta_1). \quad 1.6$$

Нетрудно заметить, что при  $\theta = \theta_c$ ,  $\Delta\theta$  достигает своего максимального значения,  $\Delta\theta = \theta_c \approx \sqrt{2\delta}$ . Таким образом, с одной стороны, для достижения максимального отклонения пучка, нельзя использовать углы падения, сильно превосходящие  $\theta_c$ , а с другой стороны, при угле равном  $\theta_c$  и тем более при углах меньших, чем  $\theta_c$ , излучение практически не проникает в материал призмы.

Данные рассуждения приводят к заключению о невозможности применения такой схемы для разложения рентгеновского пучка в спектр, поскольку значение  $\delta$ , и как следствие, критического угла резко изменяются с энергией излучения. В частности, для меди в диапазоне от 10 до 20 кэВ, значение  $\delta$  меняется более чем в 3 раза (от  $1.62E-05$  до  $4.30E-06$  [6]), Это приводит к тому, что в данной схеме невозможно обеспечить приемлемые условия для широкого диапазона энергий.

Принципиально иной подход был предложен в работах [26, 27, 28]. Предлагается схема (рис.1.4) в которой излучение вводится в материал призмы под углом близким к прямому через торец, а лишь затем попадает на преломляющую грань призмы изнутри.

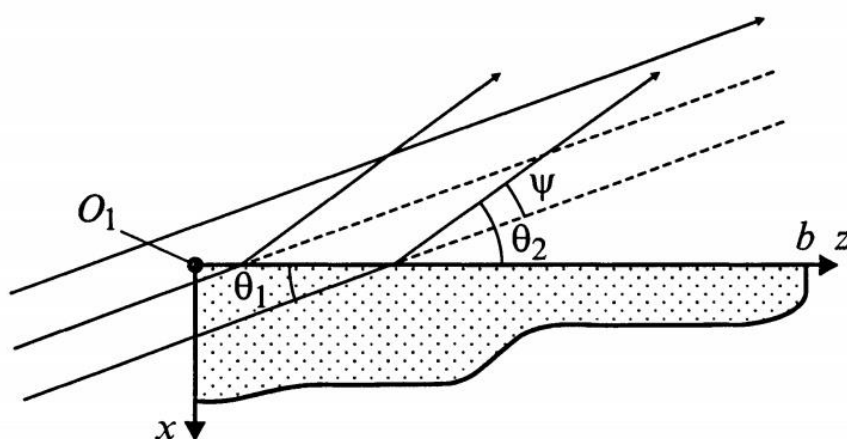


Рис.1.4 Ход лучей в рентгеновской призме при облучении через торец

Из 1.4 легко выводится, что при  $\theta \gg \theta_c$ ,  $\Delta\theta = \approx \delta \operatorname{ctg} \theta$ . Получается, что прохождение через торец происходит практически без изменения направления распространения пучка. При этом угол  $\theta_1$  выбирается так, чтобы выполнялось условие  $\theta_1 \ll \theta_c(E)$  для углов  $\theta_c(E)$ , соответствующих всем энергиям  $E$ , присутствующим в анализируемом

спектре. В этом случае, согласно 1.6,  $\Delta\theta$  близко к максимальному для всех энергий, присутствующих в спектре.

Также показано, что одним из наиболее удобных материалов в области энергий порядка 10 кэВ является алмаз, поскольку в нем с одной стороны рентгеновское излучение слабо поглощается, поскольку углерод – легкий элемент, с другой стороны алмаз имеет рекордную электронную плотность по сравнению с другими материалами, состоящими из легких элементов. При этом для энергетического разрешения могут быть достигнуты значения  $E/\Delta E > 10^3$ , однако при этом необходимо выполнить требование к отклонению от плоскостности преломляющей грани призмы не более 10 нм /см. К сожалению, в настоящее время выполнение полировки алмазных поверхностей с такой точностью пока не реализовано.

#### **§1.4. Рентгеновская рефлектометрия**

Рентгеновская рефлектометрия является одним из наиболее распространенных методов определения параметров планарных тонкопленочных структур. Существенным преимуществом диапазона  $E > 5$  кэВ по сравнению с оптическим является нечувствительность коэффициента преломления среды к малым концентрациям примесей и типу химических связей, а также наличие табулированных данных атомного фактора рассеяния для всех химических элементов, и как следствие, отсутствие необходимости проведения калибровочных измерений.

Коэффициент отражения многослойной структуры для электромагнитной волны с заданной энергией  $E$  и углом падения  $\theta$  на эту структуру может быть рассчитан при помощи рекуррентных соотношений, получаемых из формул Френеля с учетом набега фаз при прохождении пучком многослойной структуры [25, 29]. Проведя измерение зависимости коэффициента отражения от величины вектора рассеяния  $q = 4\pi \sin\theta / \lambda$ , можно при помощи численного моделирования решить обратную задачу и восстановить параметры структуры [30-34]. При этом

сканирование вектора рассеяния можно добиваться либо путем сканирования угла  $\theta$ , либо путем сканирования длины волны  $\lambda$ . Обычно для проведения измерений используется излучение с длинами волн порядка 1 Å. Для этого диапазона разработано большинство измерительных схем и методов решения обратной задачи.

Все измерительные схемы можно условно разделить на две группы: кинематические и бескинематические. В кинематических схемах длина волны, на которой проводится измерение, остается неизменной, а для сканирования параметра  $q$  используется механическое сканирование по углу  $\theta$ , осуществляемое путем изменения положения исследуемого образца и детектирующей системы относительно первичного пучка. Такие схемы аналогичны схемам классических дифрактометров [35, 36]. Для выделения рабочей длины волны обычно используются системы на основе кристаллов, либо многослойной оптики, которые могут размещаться как в положение монохроматора между трубкой и исследуемым образцом [37], так и между образцом и детектирующей системой в положение анализатора [38]. Также существует возможность использования нескольких полупрозрачных кристаллов-анализаторов, выполненных из высокоориентированного пиролиитического графита. Такой подход позволяет выполнять параллельные измерения на нескольких длинах волн одновременно, либо работать в относительном режиме, при котором проводятся измерения отношения коэффициентов отражения на двух фиксированных длинах волн [39]. Одним из главных минусов кинематических схем является время измерения, которое занимает десятки минут и не может быть уменьшено в виду необходимости производить прецизионное механическое перемещение после проведения измерения для каждого значения  $q$ .

В бескинематических схемах положение исследуемого образца и детектирующей системы остаются неизменными по отношению к первичному рентгеновскому пучку. Во-первых, такие методы, являются особо актуальными для систем, в которых не допустимо механическое движение образца, например, для



контроля параметров тонких пленок в процессе их роста. А во-вторых, с помощью таких методов можно достигнуть существенного сокращения времени измерения параметров тонкопленочной структуры.

Одним из способов реализации такого подхода является использование жестко коллимированного полихроматического рентгеновского пучка и энергодисперсионного рентгеновского детектора для регистрации спектра зеркально отраженного излучения [40-43]. Такие схемы уже позволили достигнуть времен измерения порядка единиц минут, и при помощи современных систем на базе пассивированных ионноимплантированных планарных кремниевых детекторов (PIPS) и PIN-детекторов малой площади могут позволить сократить время измерения до 1 - 10 с [44]. Однако энергетическое разрешение такого подхода определяется разрешением полупроводникового детектора, которое в настоящее время составляет ~ 125 - 140 эВ на линии Fe  $K_{\alpha}$  и для кремниевых детекторов не может превышать значения 119 эВ, что соответствует относительному энергетическому разрешению  $\Delta E/E \approx 2\%$ . [45, 46]

Другой подход к реализации бескинематических схем подразумевает использование фокусирующей оптики, либо изогнутых монокристаллов для облучения образца под разными углами [47-50]. Такой подход позволяет достигнуть времени одного измерения порядка  $t \sim 1$  мс. Дальнейшее сокращение времени измерения, необходимое для перехода к исследованиям ультрабыстрых процессов невозможно, поскольку такие схемы в статическом положении позволяют регистрировать за недостаточно широкий диапазон значений  $q$ , для перекрытия достаточно широкого диапазона значений  $q$  применяется механическое качание кристалла-монокроматора, что и резко увеличивает времена измерений. Кроме того, для реализации этой измерительной схемы необходимо направлять пучок под разными азимутальными углами.

На сегодняшний день остро возрастает актуальность исследования процессов, характерные времена для которых лежат в субмикросекундном диапазоне. Появляются задачи по проведению измерений рентгеновской

дифракции с наносекундным разрешением [51], большой интерес представляют процессы, происходящие при лазерной абляции [52, 53]. С появлением новых мощных источников рентгеновского излучения – рентгеновских лазеров на свободных электронах [54, 55], появилась принципиальная возможность проводить измерения за единичный импульс рентгеновского лазера, длительность которого составляет  $t_{\text{имп}} \sim 10$  фс, в связи с чем возникает интерес к ультрабыстрым процессам с характерными временами, сопоставимыми с длительностью импульса рентгеновского лазера [56, 57, 58]. В работе [59] показано, что рентгеновская рефлектометрия является одним из методов, позволяющих анализировать процессы лазерной абляции, однако в этой работе за одно измерение регистрируется одно значение  $q$ , а полная зависимость строится в предположении повторяемости процессов абляции. В связи с вышесказанным, возникает острая необходимость наличия измерительных методов, которые позволят на практике проводить измерения с рекордно высокими временными разрешениями.

### **§1.5. Рентгенофлуоресцентный анализ**

Уменьшение интенсивности рентгеновского излучения при прохождении через вещество обуславливается рассеянием (когерентным и некогерентным) и поглощением. Случай истинного поглощения возможен, если энергии первичного рентгеновского фотона оказывается достаточно для переноса электрона в атоме из основного состояния в любое возбужденное состояние. В результате такого перехода излучаются вторичные фотоны, возникающие при релаксации электронов на свободные уровни [60, 61]. Энергии переходов на глубокие электронные оболочки слабо зависят от химических связей атома и измерены с высокой точностью [62]. При регистрации вторичного спектра, по наличию характеристически линий каждого конкретного типа атомов и по соотношению интенсивностей регистрируемых линий, можно проводить количественный элементный анализ состава исследуемого образца. Такой анализ позволяет достигать чувствительности вплоть до ppb уровня.

Схемы рентгенофлуоресцентного анализа можно разделить на две группы: энергодисперсионные схемы (EDXRF) и схемы с волновой дисперсией (WDXRF) [63]. В первом случае для регистрации флуоресцентного спектра используются полупроводниковые рентгеновские спектрометры. Для схем второго типа используются кристаллы-анализаторы [64]. Схемы EDXRF являются более компактными и обладают меньшим энергопотреблением, однако схемы WDXRF обладают более высоким энергетическим разрешением и более высокой чувствительностью, особенно в области регистрации флуоресцентных линий легких элементов. Для возбуждения флуоресцентного излучения в лабораторных условиях чаще всего применяются рентгеновские трубки с анодами, выполненными из тяжелых элементов (Mo, Ag, Rh), характеристические линии которых расположены в области 17-25 кэВ, поскольку, такие энергии оказываются оптимальными для возбуждения K, либо L серий для большей части таблицы Менделеева.

При детектировании флуоресцентных линий довольно остро стоит проблема снижения уровня рассеянного первичного излучения. Часто такая проблема возникает при использовании рентгеновских трубок в качестве источника излучения для возбуждения флуоресцентных линий. В этом случае, в исследуемом образце помимо истинного положения происходит как рассеяние интенсивной характеристической линии, так и рассеяние широкой тормозной части спектра. Рассеяние тормозной части спектра происходит на тех же энергиях, где происходит регистрация флуоресцентных линий. В результате, растет фоновый сигнал и снижается отношение сигнал/шум. Рассеяние же интенсивной характеристической линии приводит к лишней нагрузке на детекторы, которые имеют ограниченную скорость счета. В результате, возможности детектора используются неэффективно и возникает необходимость увеличивать время проведения измерений.

Существует ряд способов борьбы с рассеянным излучением. Самым простым является применение абсорбционных фильтров [63] для ослабления

низкоэнергетичной части спектра. Такой способ во многих случаях является эффективным. Тем не менее, он трудно применим для подавления фона в области энергий близких к интенсивной характеристической линии рентгеновской трубки. Это обусловлено тем, что невозможно обеспечить низкий уровень рассеянного излучения в этой области не ослабив в значительной степени при этом интенсивность характеристической линии.

Более эффективным методом является использование монохроматора для первичного возбуждающего излучения. В этом случае на образец попадает лишь интенсивная монохроматическая линия, а широкий фон тормозного излучения отсутствует. В качестве монохроматора эффективным является использование мозаичных кристаллов, поскольку при этом получается существенный выигрыш в интенсивности [65] по сравнению с монокристаллами. Однако при таком подходе сохраняется рассеяние интенсивной возбуждающей линии, которое, во-первых, создает лишнюю нагрузку на детектор, а во-вторых, является причиной возникновения вторичного тормозного излучения в образце, за счет выбивания электронов и последующего их торможения. [66]

Наиболее эффективными оказались схемы со вторичной мишенью, позволяющую возбуждать флуоресценцию в поляризованных лучах [67]. В этом случае в направлении вектора поляризации рассеяния не происходит и получается рекордно низкий уровень фона. Однако, в случае, когда поляризация происходит за счет рэлеевского рассеяния на угол  $90^\circ$ , происходит существенное ослабление интенсивности исходного сигнала. Поэтому для практической реализации такого подхода необходимо в значительной степени наращивать мощность источника рентгеновского излучения. Более эффективными является использование брэгговской вторичной мишени. В этом случае возбуждающее излучение получается поляризованным и монохроматичным. Использование идеального кристалла для таких целей является не оптимальным, вследствие того, что спектральная ширина отражаемого излучения много меньше ширины характеристической линии. Поэтому в качестве брэгговского отражателя обычно

используются мозаичные кристаллы пиролитического графита. Но вследствие того, что для пиролитического графита дифракционное отклонение (002) на угол близкий к  $90^\circ$  выполняется для  $E \sim 3$  кэВ на основном дифракционном отражении (002), такая схема применима лишь для обнаружения ограниченного ряда легких элементов.

Таким образом, в этой области существуют задачи как по разработке новых способов повышения отношения сигнал/шум, так и по поиску новых брэгговских вторичных мишеней, которые будут эффективно работать для характеристических линий, способных возбудить флуоресценцию в большем количестве химических элементов .

### **§1.6. Анализ спектров поглощения рентгеновского излучения**

Еще одним распространенным методом анализа является исследование спектров пропускания рентгеновского излучения через образец. Особый интерес в этом случае представляет область вблизи скачков фотопоглощения.

Широкое распространение нашли исследования тонкой структуры скачков фотопоглощения для исследования ближнего атомарного порядка и энергетической структуры в конденсированных средах (XAFS и NEXAFS) [68] [69]. Значительно реже анализ скачков фотопоглощения используется для определения концентраций элементов в составе образца. Такие подходы нашли применение для некоторых задач в ядерной энергетике [70, 71]. Тем не менее, определение концентраций примесей методом исследования скачков фотопоглощения заслуживает внимания, поскольку в ряде случаев имеет преимущества перед методами РФА. В первую очередь это обусловлено тем, что в методах РФА информация о составе регистрируется только лишь для поверхностного слоя образца. Конкретные значения толщины такого слоя зависят от состава исследуемого образца и от того, какой элемент анализируется и может достигать значений от нескольких микрон до миллиметров. В случае, когда исследуемый элемент распределен в объеме образца неоднородно методами РФА

сложно, а в некоторых случаях невозможно добиться корректных результатов. С этой связи, для решения подобных задач следует развивать методы измерения концентраций примесей путем анализа скачков рентгеновского фотопоглощения.

### **§1.7. Заключение к обзору литературы. Постановка задачи**

Перед автором работы были поставлены задачи по изучению свойств мозаичных кристаллов пиролитического графита и алмаза и разработке на их основе эффективных рентгенооптических элементов и измерительных схем для РФА и анализа спектров пропускания рентгеновского излучения, а также по исследованию свойств призмной рентгеновской оптики и применению призмной рентгеновской оптики для реализации быстрых измерений параметров тонкопленочных структур.

## **Глава 2. Быстрая энергодисперсионная рентгеновская рефлектометрия**

Данная глава посвящена применению призмной рентгеновской оптики для проведения анализа тонкопленочных наноструктур и монослоев. В главе рассматриваются некоторые аспекты применения алмазной оптики и демонстрируются новые измерительные методы, позволяющие на несколько порядков сократить временное разрешение для метода рентгеновской рефлектометрии.

### **§2.1. Алмазная призма. Краевой дифракционный эффект**

#### **2.1.1. Постановка задачи**

Дисперсионная призмная оптика представляет большой интерес для измерения спектров поглощения мощных рентгеновских импульсов и мониторинга параметров источников излучения. Для энергетического диапазона 5–30 кэВ, обычно используемого на действующих синхротронах и проектируемых лазерах на свободных электронах, оптимальные рабочие характеристики могут быть достигнуты при применении призм из монокристаллов алмаза. Это обусловлено рекордно высокой величиной электронной плотности и, соответственно, декремента реальной части показателя преломления  $n$  среди легких элементов с атомным номером  $Z < 10$  и малой абсолютной величиной декремента мнимой части  $n$ . Указанные свойства принципиально обеспечивают энергетическое разрешение  $E/\Delta E > 10^3$  [27, 28] и распределение поглощенной энергии по объему призмы. Кроме того, алмаз обладает рекордно высокой радиационной стойкостью, теплопроводностью и низким температурным коэффициентом расширения [72, 73]. Призмная оптика представляет также интерес для преобразования ширины волнового фронта и изменения угловой расходимости тонких монохроматических пучков. Однако для разложения в спектр и преобразования монохроматических пучков преломляющая поверхность призмы должна удовлетворять жестким геометрическим требованиям. В частности, угловой разброс участков преломляющей поверхности от плоскости должен составлять не более 1 мкрад, что

при оптической полировке алмаза технологически трудно достижимо и, как правило, наблюдаются различной формы отклонения.

В этом параграфе показано, что геометрические отклонения от плоскости параболического типа на преломляющей поверхности призмы могут приводить к интерференционной картине, которая по структуре осцилляций аналогична краевому дифракционному эффекту. Это позволяет наблюдать в дальней зоне дифракционную картину, характерную для ближней френелевской зоны.

### 2.1.2. Измерительная схема

Измерительная схема, собранная нами на канале ID 10 синхротрона ESRF (Гренобль, Франция) схематически представлена на рис. 2.1. Рентгеновское излучение генерируется ондулятором синхротрона (1), настроенным на основную гармонику с энергией 8 кэВ. Излучение коллимировалось охлаждаемыми щелями (2), затем при помощи системы зеркал с покрытием из Pd (3) отфильтровывалась жесткая часть излучения. Для получения узкой рабочей линии использовался кремниевый монохроматор (5), состоящий из двух кремниевых пластин, настроенных на дифракционное отражение (1 1 1). Далее пучок фокусировался составной рефракционной линзой (6) и направлялся на входную грань алмазной призмы (9), расположенную на оси прецизионного гониометра (10), находящуюся на расстоянии 11,1 м от линзы. Регистрация пучка, прошедшего через призму осуществлялась при помощи двухкоординатного рентгеновского детектора Basler с размером пикселя 3.75 мкм, расположенного на расстоянии 4,2 м

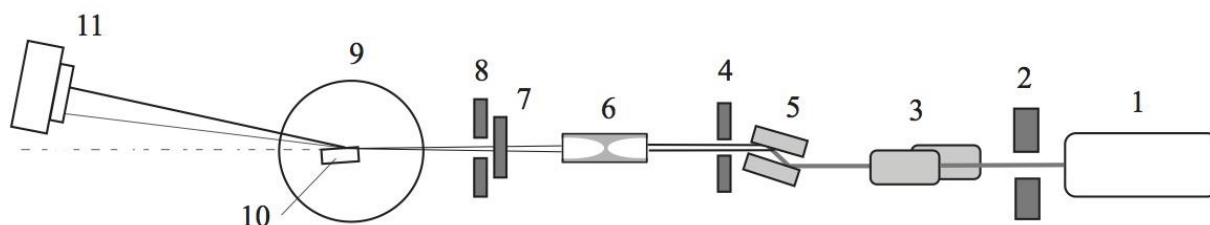


Рис. 2.1 Экспериментальная схема (вид сбоку): 1 – ондулятор, 2, 4 – охлаждаемые щели, 3 – рентгеновские зеркала, 5 – кремниевый монохроматор, 6 – трансфокатор, 7, 8 – вертикальная и горизонтальная щели соответственно, 9 – гониометр, 10 – алмазная призма, 11 – 2D-детектор.



от оси гониометра. Угловая расходимость пучка и его линейный размер на входной грани призмы составляли соответственно 20 мкрад и 10 мкм.

На рис. 2.2. показан ход лучей в призме. Угол  $\theta_1$  между преломляющей гранью призмы (DE) и первичным направлением распространения рентгеновского пучка фиксированный и составляет  $0,05^\circ$ . Двухкоординатный детектор устанавливался таким образом, чтобы регистрировать угловое распределение интенсивности вблизи направления  $\Psi = \theta_2 - \theta_1$ , где  $\theta_2$  – угол преломления, отсчитываемый от преломляющей поверхности. При указанной геометрии измерений призму образуют входная и преломляющая грани, следами которых в плоскости падения являются, соответственно, отрезки CD и DE. Угол, между направлением распространения первичного пучка и входной гранью (DC), близок к прямому, поэтому согласно 1.5 преломлением можно пренебречь.

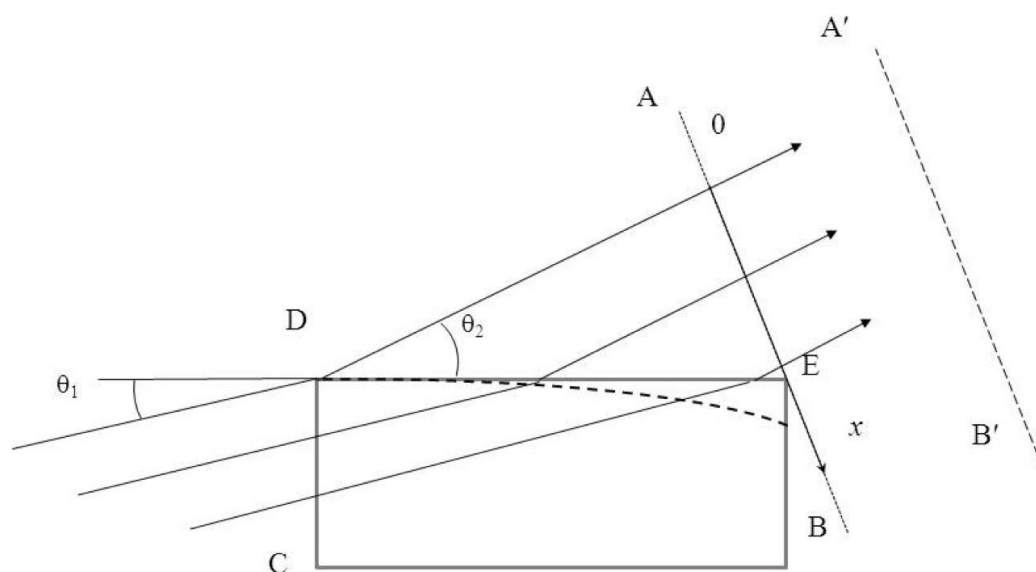


Рис. 2.2 ход падающего на призму и преломленного рентгеновского излучения в плоскости падения.

В качестве призмы использовалась оптически полированная в направлении 110 пластина синтетического алмаза, произведенная компанией Element Six. Размер преломляющей грани составлял  $4,5 \times 4,5 \text{ мм}^2$ , толщина пластины составляла 0,5 мм.

### 2.1.3 Ожидаемые и зарегистрированные результаты измерений

Для указанной геометрии число Френеля можно определить по формуле  $N_F = d^2/(4\lambda z)$  [74], где  $d$  – ширина отбираемого призмой волнового фронта,  $z$  – расстояние между плоскостью наблюдения и призмой,  $\lambda$  – длина волны. Подставляя в формулу параметры измерительной схемы получаем  $N_F \sim 0.01$ , что означает, что размер первой зоны Френеля многократно превышает размер проекции преломляющей грани в направлении распространения пучка. Таким образом, в этом случае справедливо приближение плоского волнового фронта. В том случае, если преломляющая грань является плоской, угловое распределение интенсивности в первом приближении определяется дифракционным уширением. Однако необходимо также учитывать влияние ослабления амплитуды рентгеновской волны, вызываемое фотопоглощением в алмазе. При рабочей энергии рентгеновского пучка  $E = 8$  кэВ значение  $1/\mu_A$  ( $\mu_A$  – линейный коэффициент ослабления амплитуды рентгеновской волны в алмазе) составляет 1.34 мм [6]. Поскольку это значение в несколько раз меньше размера преломляющей грани призмы, в преломленном пучке возникает дополнительное уширение. Таким образом влияние мнимой части показателя преломления на угловой профиль является существенным. Также для этой схемы выполняется условие

$$a \ll L_d \ll z, \quad (2.1)$$

где  $L_d$  – дифракционная длина. Это означает, что для плоской грани в дальней зоне должна возникать картина симметричного дифракционного профиля со слабо выраженными интерференционными осцилляциями интенсивности, вызванными экспоненциальным ослаблением амплитуды волны в алмазе [2]. Тем не менее, экспериментальное угловое распределение интенсивности преломленного излучения, регистрируемое двухкоординатным детектором (кружки на рис. 2.3) в значительной мере не совпадает с ожидаемым. Во-первых, профиль является резко асимметричным, во-вторых, регистрируется ярко выраженная осциллирующая аperiodическая зависимость интенсивности. Зарегистрированное распределение

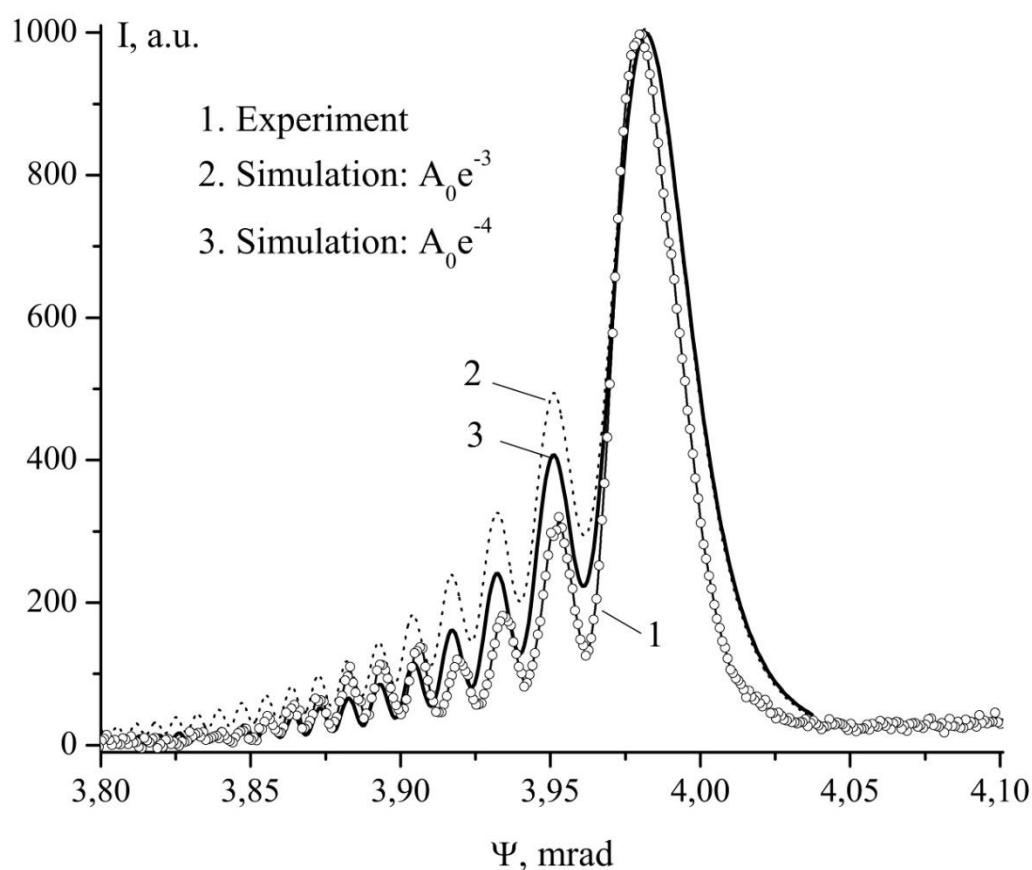


Рис. 2.3. Угловые дифракционные профили преломленного рентгеновского излучения: кружки – эксперимент; пунктирная и сплошная линии – расчетные зависимости при различных значениях степени ослабления в призме амплитуды волны  $A_0$

интенсивности представлена как функция угла отклонения  $\Psi = \theta_1 - \theta_2$  который и регистрировался по ходу эксперимента.

#### 2.1.4 Объяснение полученных результатов

Для объяснения причин возникновения подобной дифракционной картины следует рассмотреть случай одномерной дифракции в плоскости падения рентгеновского пучка при рефракции на ограниченной преломляющей грани рис.2.2. Линия АВ является следом плоскости, перпендикулярной волновому вектору преломленной волны, а линия А'В' является следом плоскости наблюдения, параллельной плоскости (АВ) и расположенной на расстоянии 4.2 м от нее. Такой выбор плоскости (АВ) является корректным, поскольку для дифракционной длины выполняется условие  $a \ll L_d$ . Ось координат  $x$  находится в

плоскости падения. Интегрирование амплитуды проводится по всей ширине волнового фронта, которая в указанной геометрии численно равна  $A$ . Считая, что для первичного волнового фронта амплитуда составляет  $E_0$ , можно вычислить значение амплитуды волнового поля в точке с координатой  $x_0$  в плоскости регистрации. Для этого можно применить формулу[6]:

$$E(x_0, z) = \frac{1+i}{\sqrt{2\lambda z}} E^{ikz} J_1(x_0), \quad (2.2)$$

где

$$J_1(x_0) = \int_0^A E_0 \exp\left[\frac{-ik}{2z}(x-x_0)^2\right] dx. \quad (2.3)$$

В данной схеме выполняется условие  $x_0 \ll z$ , что позволяет осуществить переход к угловой зависимости введя угловую координату  $\theta = x_0/z$ . Теперь необходимо учесть то, что преломляющая грань призмы не является идеально плоской (пунктирная кривая на рис.2.2). Это, во-первых, приводит к дополнительному набегу фазы, который можно учесть, вводя дополнительное слагаемое, описываемое некоторой функцией  $g(x)$ . А во-вторых, из-за того, что для разных  $x$  рентгеновский луч проходит через алмаз разное расстояние, то амплитуда волны также является функцией координаты  $x$  и должна быть записана как  $E(x)$ . Таким образом, выражение (2.3) можно переписать в виде

$$J_2(x_0) = \int_0^A E(x) \exp\left\{-ik\left[\frac{(x-x_0)^2}{2z} + g(x)\right]\right\} dx. \quad (2.4)$$

Рассмотрим случай, когда функция  $g(x)$ , аналогично первому члену под экспонентой является непрерывной функцией параболического типа. В этом случае в выражении, находящемся в квадратных скобках можно объединить члены при  $x^2$ . Если  $g(x) > 0$ , то можно рассматривать данный случай, как уменьшение эффективного расстояния  $z$  в 2.3. Таким образом становится возможной ситуация, при которой будет выполнено условие  $L_d > z$  (условия дифракции Френеля). В этом

случае должна наблюдаться картина, аналогичная картине дифракции на краю экрана.

Рассматриваемый случай отличается от классического тем, что при прохождении призмы происходит поворот части волнового фронта и тем, что из-за абсорбции возникает ослабление амплитуды волнового фронта в плоскости падения. На рис. 2.3 показан результат математического моделирования углового распределения интенсивности излучения, прошедшего через призму для разной степени ослабления амплитуды в материале призмы. Данные этих расчетов демонстрируют влияние степени ослабления амплитуды на вид интерференционной картины. На представленных графиках видно, что, положения и относительная интенсивность экспериментальных и расчетных максимумов не менее 10 интерференционных осцилляций и общий тренд на левом и правом крыльях рефракционного пика с достаточно высокой точностью совпадают. Для более точного совпадения необходимо проводить анализ с одновременным варьированием  $E(x)$  и  $g(x)$ . Исходя из вышеописанного следует предположить, что наблюдаемая интерференционная является в высокой степени чувствительной к фазовым возмущениям волнового фронта, падающего на преломляющую грань призмы. Для подтверждения этой гипотезы в рентгеновский пучок перед входной гранью призмы была введена пластина алмазного нанокompозита толщиной 1 мм. Алмазный нанокompозит содержал в себе алмазные зерна с характерным размером 5-10 нм, которые были связаны графитоподобным слоем. Объем пор в нанокompозите составлял около 50 %. При распространении рентгеновской волны через такую структуру возникают случайные скачки фазы, что в результате приводит практически к размытию интерференционной картины (рис.2.4). Стоит также отметить, что введение обычных абсорбционных фильтров не влияет на вид интерференционной картины.

На рис. 2.5 показана интерферограмма преломляющейся грани использовавшейся в работе алмазной призмы, полученная на интерферометре

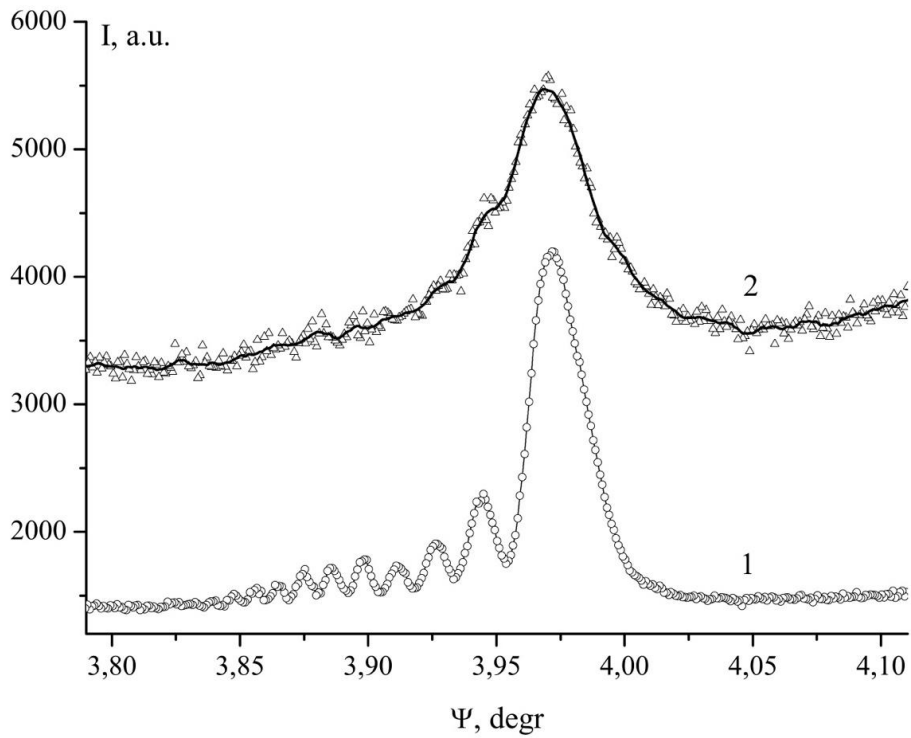


Рис. 2.4. Угловые диаграммы интенсивности преломленного излучения до (1) и после (2) введения в пучок пластины алмазного нанокompозита.

ZYGO. на интерферограмме видно, что поверхность призмы выпукла вверх и отклонение от плоскостности близко к параболическому, что подтверждает верность изложенной модели.

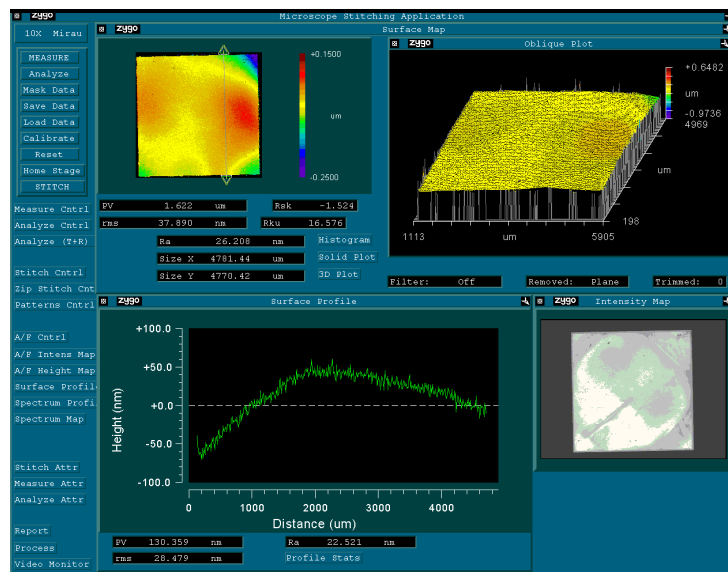


Рис. 2.5 Интерферограмма поверхности алмазной пластинки Element Six.

### **2.1.5. Заключение к §2.1**

В заключение стоит обратить внимание, что согласно полученным данным оптической интерферометрии, профиль поверхностей полированных алмазных пластин обычно описывается гладкими немонотонными функциями. Это приводит к уширению рефракционного пика или появлению сателлитов. Для наблюдения описанного выше интерференционного эффекта необходимо, чтобы указанная функция профиля была монотонной и имела параболический тип. С экспериментальной точки зрения важно, что интерференционная картина может наблюдаться с высоким угловым разрешением в дальней зоне. Очевидно, что при анализе узкополосных линий полихроматического спектра указанный эффект может приводить к ошибочной интерпретации спектральных данных. Поэтому для проведения корректных измерений нужно, например, экспериментальным путем находить рабочие зоны, в которых ширина пика наиболее узкая и отсутствуют интерференционные сателлиты. Однако в случае работы с монохроматическим излучением этот эффект может быть использован для изучения фазовых искажений малых участков рентгеновского волнового фронта  $\sim 1$  мкм. Это, в частности, представляет большой интерес при дифракционных исследованиях структур с помощью мощных рентгеновских импульсов.

## **§2.2. Энергодисперсионная рентгеновская рефлектометрия**

### **2.2.1. Постановка задачи**

Как было описано в §1.4, рентгеновская рефлектометрия является одним из наиболее распространенных и информативных методов анализа тонкопленочных наноструктур и монослоев. Существенным преимуществом метода является использование табулированных данных, известных с высокой точностью, поэтому данный метод не предполагает проведения калибровочных измерений параметров материалов и позволяет осуществлять анализ параметров с высокой степенью достоверности. В большинстве стандартных схем, использующихся в лабораторных условиях и на синхротронных источниках, формируется жестко

коллимированный монохроматический пучок и синхронное угловое сканирование либо образца и детектирующей системы, либо источника и детектирующей системы при неподвижном образце. При таких измерениях обычно регистрируется более чем  $(1-10) \cdot 10^3$  угловых положений и, соответственно, времена измерений достигают значений  $t_m \sim 1$  ч и более. Существующие сегодня способы сократить время таких измерений обладают рядом недостатков, сильно ограничивающих возможности метода. В этом параграфе показано, что данная проблема может быть успешно решена благодаря применению призмной рентгеновской оптики.

### **2.2.2. Выбор призмы для энергодисперсионной рентгеновской рефлектометрии**

Поскольку в данной работе предполагается разложение полихроматического рентгеновского пучка в спектр, возникают серьезные проблемы выбора качественной алмазной призмы. Как было указано в §1.3, для достижения предельных характеристик требуется призма с отклонением преломлением преломляющей грани от плоскостности не более 10 нм/см. Однако в настоящее время технологически не разработаны способы полировки поверхности алмаза с таким качеством. Оказывается, что при некоторых условиях данное требование к поверхности можно существенно смягчить. В случае, когда геометрические размеры пучка достаточно малы, достаточно, чтобы данное требование было выполнено не на всей преломляющей грани, а вдоль линии являющейся проекцией пучка на преломляющую грань призмы. На рис. 2.6 показаны интерферограммы нескольких алмазных призм, изготовленных из природных алмазов в ФИАН. Пунктирными линиями обозначены предполагаемые направления, в которых будет достигаться максимальная разрешающая способность этих призм.

Выбор призмы, ее положения, рабочей грани и точки входа пучка в призму осуществлялся экспериментальным путем. Экспериментальная схема для этих целей идентична представленной на рис.2.1. Путем сканирования пучка вдоль



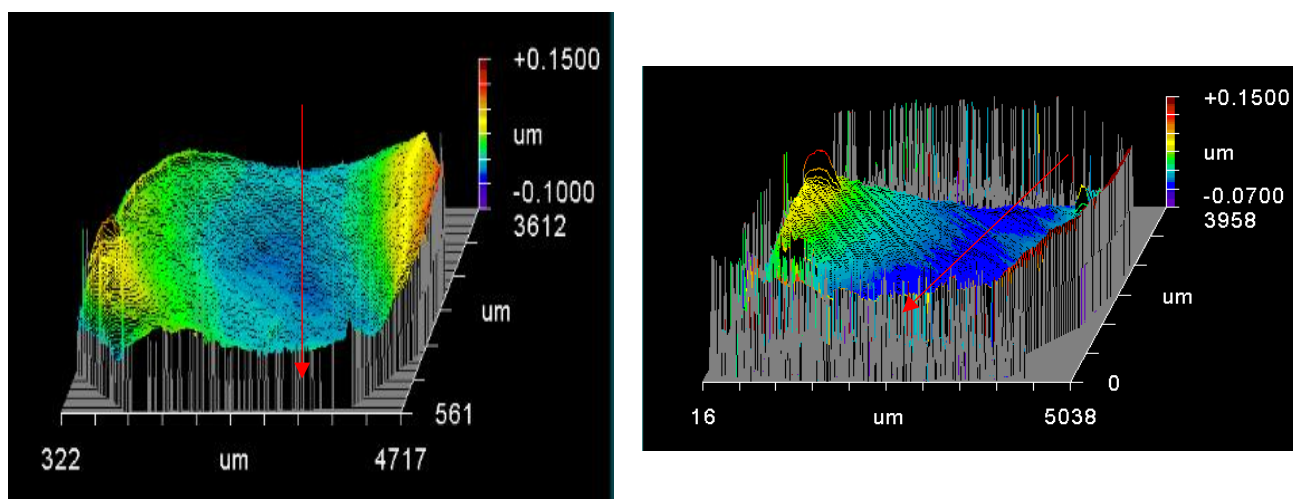


Рис. 2.6. Интерферограммы преломляющих граней алмазных призм. Стрелками обозначены направления прохождения пучка через призму, при которых должны достигаться наилучшие параметры призм.

входных граней призм, с учетом интерферограмм, представленных на рис 2.5, находилось рабочее положение, при котором регистрируемый сигнал от монохроматического излучения, прошедшего через призму имеет наиболее узкую угловую ширину и не имеет дополнительных интерференционных пиков, обуславливаемых эффектами, описанными в §2.1. На рис. 2.7 показаны распределения интенсивностей, регистрируемых детектором для различных точек входа пучка в рентгеновские призм. Дальнейшие измерения, описанные в этом параграфе, проводились с призмой, которой соответствует зависимость 2.6.а.

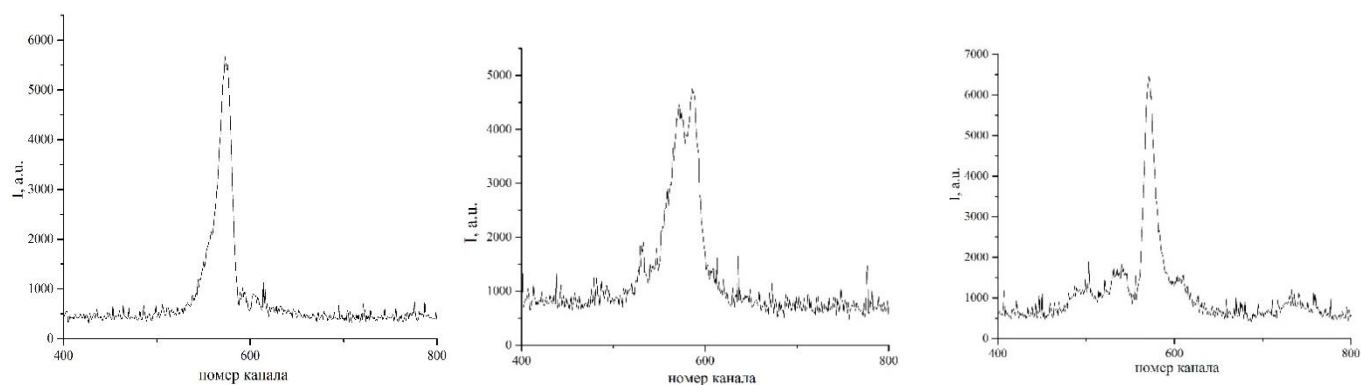


Рис. 2.7. Зарегистрированные на разных призмах и при разных точках ввода пучка в призму рефракционные пики для монохроматического излучения с энергией 8 кэВ.  
а) – узкий пик б) – широкий пик с) – пик с интерференционными сателлитами.

### 2.2.3. Экспериментальная схема

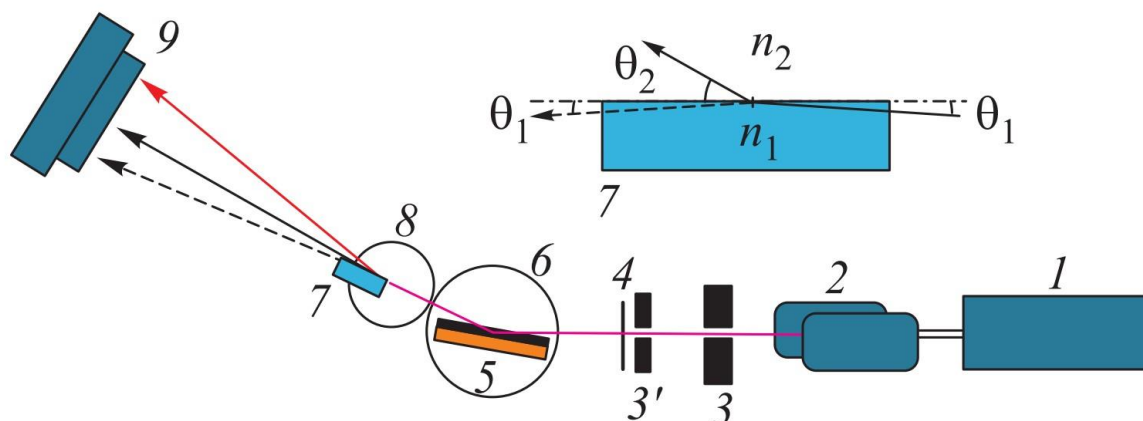


Рис. 2.8. Энергодисперсионная схема рентгеновской рефлектометрии с алмазной призмой: 1 - ондулятор; 2 – зеркала полного внешнего отражения; 3, 3' – коллимирующие щели, 4 – фильтр мягкой части спектра; 5 – образец; 6, 8 – гониометрические головки; 7 – алмазная призма; 9 – координатно- чувствительный детектор.

На рис.2.8 показан общий вид экспериментальной схемы, собранной нами на канале ID10 синхротрона ESRF. Рентгеновское излучение генерируется ондулятором 1, затем при помощи зеркал (2) фильтруется жесткая часть спектра и происходит ограничение геометрических размеров пучка при помощи охлаждаемых щелей 3 и коллимирующих щелей 3'. Также регулировка интенсивности потока в мягкой части регулируется алюминиевым фильтром 4 с переменной толщиной. Исследуемый образец 5 и призма 7 помещались на оси вращения независимых гониометрических головок (Huber) 6 и 8, Расстояния между которыми составляло 20 мм. Угол падения рентгеновского пучка на образец в этой схеме составлял  $0.5^\circ$ , однако это значение можно варьировать в зависимости от типа измеряемого образца. Преломляющая грань призмы устанавливалась под углом  $0.05-0.07^\circ$  к отраженному от образца пучку. Спектры пучков, отраженных образцом и прошедших через призму, регистрировались двухкоординатным детектором Махиріх с размером приемного oka  $71.3 \times 14.1 \text{ мм}^2$  и размером пикселя  $55 \times 55 \text{ мкм}^2$ . Детектор располагался на расстоянии 4.25 м от призмы. В случае

необходимости, перед детектором устанавливалась свинцовая полоска для устранения перегрузок, связанных с высокой интенсивностью прямого пучка.

Для проведения измерений в широком диапазоне вектора рассеяния необходимо, чтобы источник рентгеновского излучения обладал широким спектром. На рис. 2.9. показаны расчетный и экспериментально измеренный спектры ондулятора синхротрона, настроенного на 8 кэВ. Вторая,

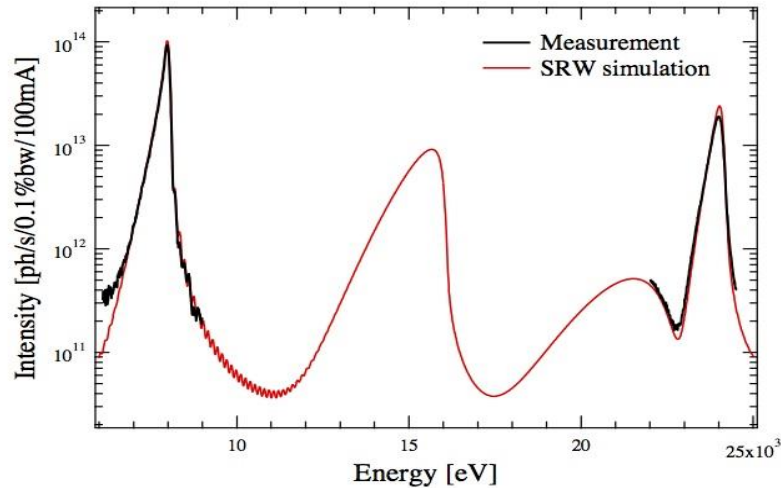


Рис. 2.9. Спектр ондулятора канала ID10 ESRF. Расчетная (красная) и измеренная (черная) зависимости

соответствующая 16 кэВ является в первом приближении запрещенной, однако благодаря высокой мощности источника, ее интенсивность оказывается достаточной для проведения измерений. Также, это приводит к уширению пика и формированию относительно пологого участка спектра в диапазоне 11-16 кэВ. Также в данном случае можно искусственно уширить спектральную ширину, путем изменения величины зазора между магнитами ондулятора. Действительно, длина волны, на которой происходит генерация основной гармоники ондулятора синхротрона вдоль оси пучка определяется выражением:

$$\lambda = \frac{\lambda_{\mu}}{2\gamma^2} (1 + K^2), \quad (2.5)$$

где  $\lambda_{\mu}$  - период ондулятора вдоль оси пучка,  $\gamma$  - релятивистский фактор электронов в кольце ускорителя, а  $K$  – коэффициент ондуляторности, определяемый выражением:

$$K = \frac{eB\lambda_{\mu}}{2\pi m_e c'} \quad (2.6)$$

где  $e$  и  $m_e$  – заряд и масса электрона,  $c$  – скорость света,  $B$  – индукция магнитного поля в зазоре ондулятора [75]. Изменение зазора между магнитами ондулятора приводит к изменению индукции магнитного поля и, как следствие к изменению длины волны, на которой происходит генерация основной гармоники.

В области 8 и 24 кэВ интенсивность можно снизить благодаря использованию зеркал и алюминиевых фильтров. На рис. 2.10 показан общий вид спектра пучка, прошедшего через призму, полученный путем вывода в схеме на рис 2.7 образца из рентгеновского пучка и передвижением призмы в пучок. Спектр регистрировался с использованием детекторов Basler и Maxipix.

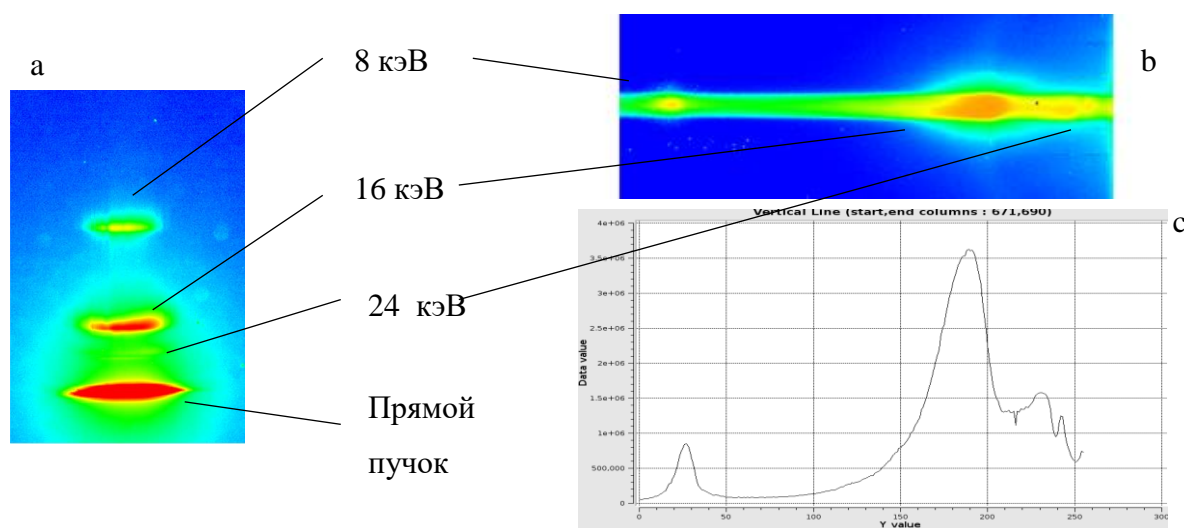


Рис. 2.10. Спектральные распределения зарегистрированные при помощи детектора Basler (a) и Maxipix(b,c)

#### 2.2.4. Калибровка измерительной схемы

Одной из основных задач при реализации этого метода является выполнение калибровки схемы - то есть установление взаимно – однозначного соответствия координаты на детекторе и энергии сигнала, попадающего в данную координату после отражения от образца и прохождении через призму. Это необходимо выполнять, поскольку довольно сложно точно определить угловое расположение прямого пучка и сложно точно выдержать угол между преломляющей гранью

призмы и отраженным от образца пучком. Для калибровки схемы в положение образца (схема на рис.2.8) была установлена полированная пластина кремния с шероховатостью 0,4 нм. Такую пластину удобно использовать для калибровочных измерений поскольку энергетическая зависимость коэффициента отражения  $K(E)$  для нее является гладкой медленно меняющейся функцией без осцилляций. График зависимости  $K(E)$  и сигнал, регистрируемый двухкоординатным детектором показан на рис 2.11. На рис. 2.11. видны пики соответствующие энергии 8 кэВ, 16 кэВ и зеркально отраженная от преломляющей грани часть прямого пучка. Прямой пучок и пик, соответствующий энергии 24 кэВ закрыты свинцовой пластиной.

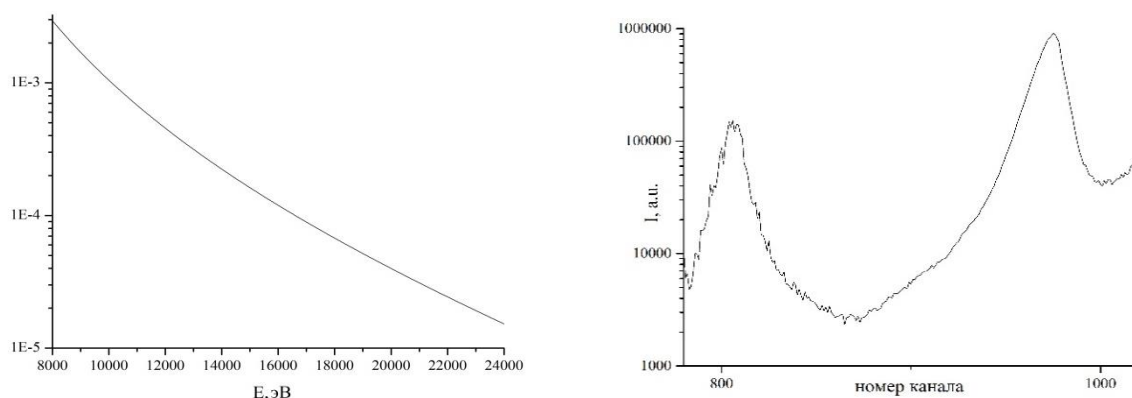


Рис. 2.11. Энергетическая зависимость коэффициента отражения кремниевой пластины(а) и сигнал, регистрируемый детектором при установке этой пластины в качестве образца.

Углы отклонения от первичного направления распространения пучка в зависимости от длины волны могут быть определены из 1.4, угол отклонения  $\Delta\theta = \theta_1 - \theta_2$  (см рис.2.8) определяется выражением:

$$\Delta\theta = \sqrt{\theta_1^2 - 2\delta(E)} - \theta_1, \quad (2.7)$$

где  $\delta(E)$  – действительная часть декремента показателя преломления алмаза. Также известно, что зеркально отраженный от преломляющей грани призмы пучок отклоняется от первичного направления на угол равный  $2 * \theta_1$ . Для нахождения координат, соответствующих определенным энергиям, в пучок вводились фольги

Au и Pb, после чего фиксировались скачки фотопоглощения, соответствующие L-серии для этих элементов. На рис.2.12 показаны положения скачков фотопоглощения для Pb и Au.

Поскольку размер детектора  $l$  много меньше расстояния  $z$  от призмы до детектора, то зависимость угла отклонения от номера строки детектора является

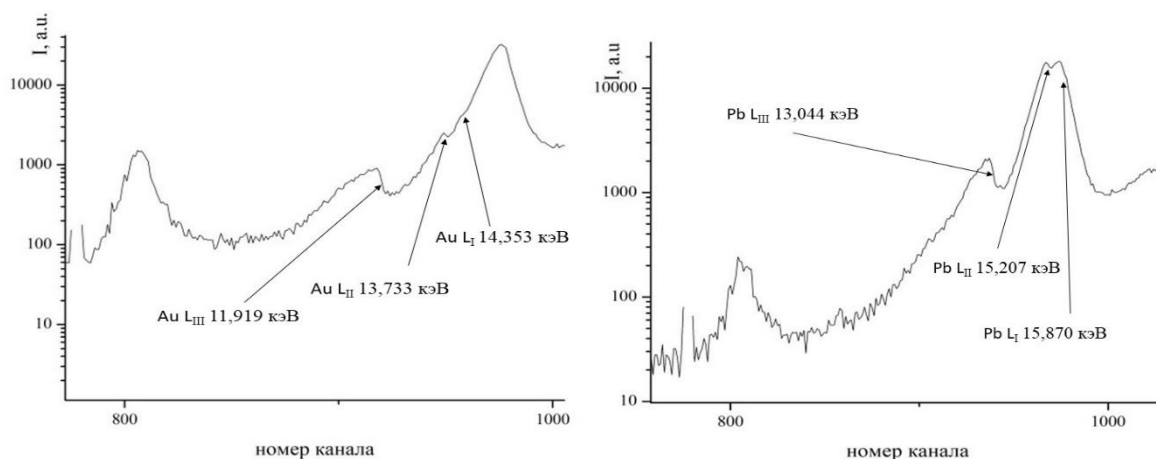


Рис. 2.12 Скачки фотопоглощения от фольг Pb и Au.

линейной. Соответственно для вычисления точного значения  $\theta_1$  нужно добиться, чтобы угловые координаты для скачков фотопоглощения и для зеркально отраженного пика укладывались на одну прямую (рис.2.13). В заключение

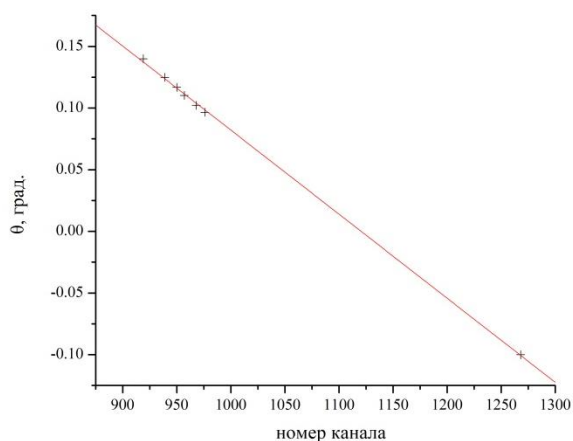


Рис. 2.13 калибровочная кривая угол отклонения от первичного пучка – номер строки детектора.

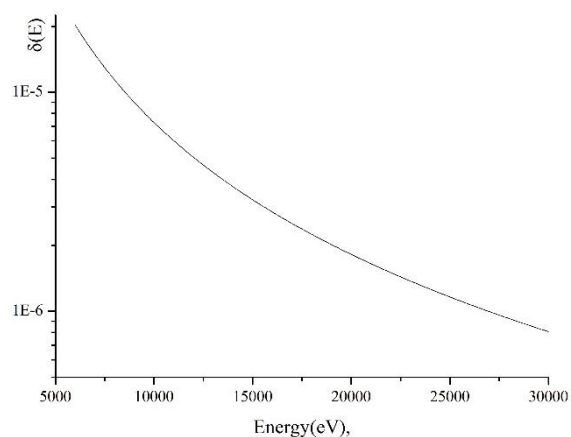


Рис. 2.14 Энергетическая зависимость декремента показателя преломления алмаза

восстанавливается соответствие номер строчки детектора – энергия при помощи 2.7 и зависимости  $\delta(E)$  для алмаза, представленной на рис.2.14.

### 2.2.5. Исследованные образцы и результаты измерений

В качестве объектов исследования анализировались бислойная структура C – Ni на Si подложка, и пленки Fe и Ni, также нанесенные на подложку Si. На рис. 2.15 показаны зарегистрированные двухкоординатным детектором распределения интенсивностей для трех различных образцов с характерными временами измерений 1-10 с. На графиках видны ярко выраженные осцилляции, соответствующие толщинам измеряемых пленок.

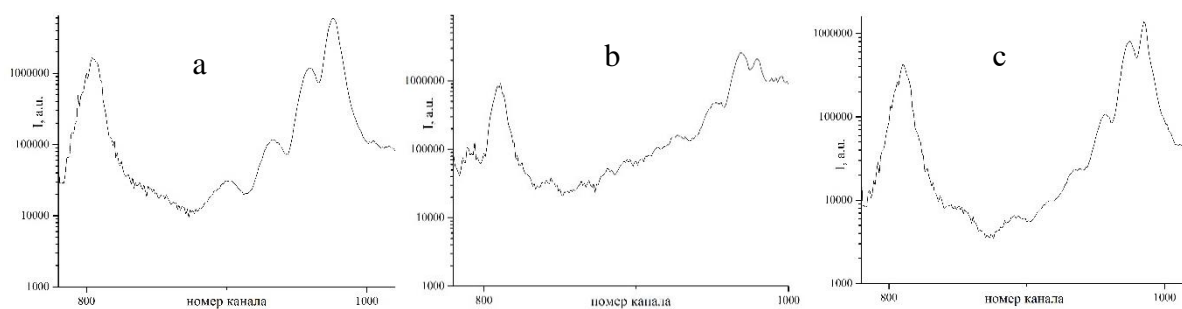


Рис. 2.15 Зарегистрированные зависимости для а) бислоя 4 нм C – 37 нм Ni на Si подложке, б) пленки Ni 46 нм на Si подложке, с) пленки Fe 51 нм на Si подложке

На рис.2.16 показан результат измерения структуры C-Ni-Si (рис 2.15.а), полученный при изменении величины зазора между магнитами ондулятора в процессе измерения. Таким образом моделировался источник с шириной спектра, существенно превышающей ширину спектра статического ондулятора. В этом случае характер осцилляций становится более выраженным, однако при этом время измерения возрастает до  $\sim 100$  с.

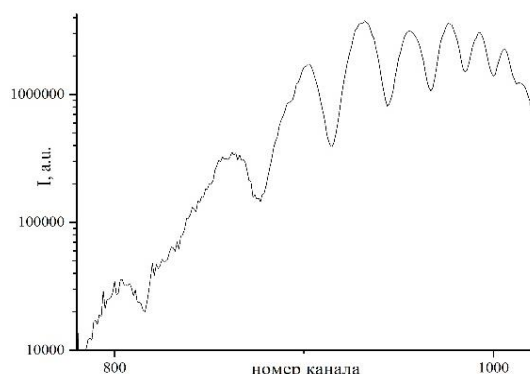


Рис. 2.16 Зарегистрированная зависимость для бислоя 4 нм C – 37 нм Ni на Si подложке при изменении зазора между магнитами ондулятора в процессе измерения

Для проверки корректности получаемых результатов необходимо сравнить данные, получаемые таким способом, с данными получаемыми при помощи классической рефлектометрии, то есть убедиться в совпадении зависимости коэффициента отражения  $R$  от модуля вектора рассеяния  $q = 4\pi \sin\theta/\lambda$ . Построение зависимости  $R(E)$  и как следствие,  $R(q)$ , осложняется из-за того, что регистрируемое распределение интенсивности  $I(E)$  определяется несколькими факторами и может быть записано в виде произведения:

$$I(E) = R(E)I_0(E)T(E)G(E), \quad (2.8)$$

где  $I_0(E)$  – спектральное распределение интенсивности источника излучения,  $T(E)$  – коэффициент пропускания среды между источником и детектором (в том числе, фильтров, алмазной призмы, воздуха),  $G(E)$  – эффективность регистрации детектора на заданной энергии. Точное определение функций  $I_0(E)$ ,  $T(E)$  и  $G(E)$  – довольно трудоемкая задача. В связи с этим было предложено определять не  $R(E)$ , а отношение  $R(E)/R_k(E) = I(E)/I_k(E)$ , где  $R_k(E)$  – калибровочная кривая, полученная при помощи калибровочного образца. Калибровочный образец при этом

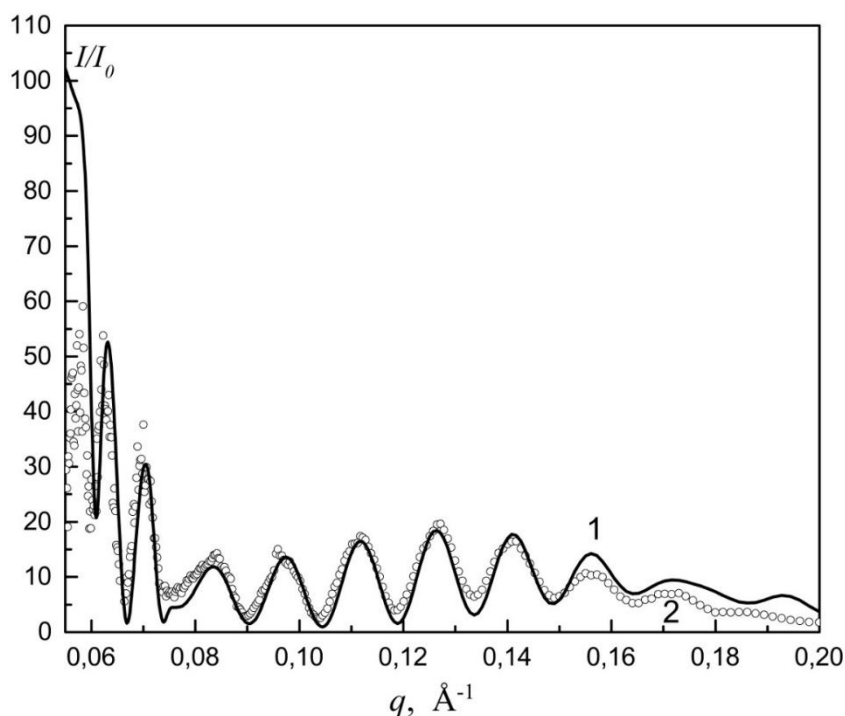


Рис. 2.17 Экспериментальное (1) и расчетное (2) отношения интенсивностей отражений  $I_{C-Ni-Si}(q)/I_{Si}(q)$  от бислойной пленочной структуры 4 нм С – 37 нм – Ni – подложка Si с шероховатостью 0,7 нм и от полированной Si пластины с шероховатостью 0,4 нм



выбирается таким образом, чтобы  $R_k(E)$  была гладкой кривой, не содержащей интерференционных осцилляций на регистрируемом участке спектра. В этом эксперименте в качестве такого образца использовалась полированная пластина Si с шероховатостью 0.4 нм. (рис.2.11.b). Данные классической рефлектометрии измерялись при помощи многофункционального рентгеновского рефлектометра Compleflex-5. На рис. 2.17 показаны зависимости  $I_{C-Ni-si}(q)/I_{Si}(q)$  полученные методом, описанным в данном параграфе и полученные при помощи моделирования с параметрами, полученными на рефлектометре Compleflex-5 в лабораторных условиях.

### 2.2.6. Дальнейшее развитие метода

Приведенные выше экспериментальные результаты были получены с типичным временем измерения  $t_m = 1 \div 10$  с, а в случае механического перемещения магнитных полюсов ондулятора  $t_m$  увеличивалось до  $100 \div 140$  с. Рассмотрим условия сокращения времени измерения спектров отражения от пленочной наноструктуры. Для практического определения спектра с временным разрешением по единичному рентгеновскому импульсу,  $t < 1$  нс основную трудность представляет ограниченный динамический диапазон измерения координатно-чувствительных детекторов, который обычно не превосходит  $10^{14} \div 10^{16}$  бит. Указанная проблема может быть преодолена путем оптимизации спектра рентгеновского импульса, обеспечивающего увеличение спектральной плотности при падении коэффициента отражения в области высоких энергий с учетом изменения угловой дисперсии. Пусть  $S(E)$  нормированное энергетическое распределение в падающем на образец пучке, а  $D(E)$  нормированная угловая дисперсия призмы. Тогда оптимальное спектральное распределение, при котором диапазон изменения измеряемого сигнала минимален будет при выполнении условия

$$S(E)R(E)D(E) \approx 1 \quad (2.9)$$

Оценим теперь число фотонов, необходимых для надежного определения спектра отражения и сравним с предельными радиационными нагрузками. Как показано в [11,12], при условии охлаждения алмазной призмы, она может применяться для регистрации спектра гармоник рентгеновского лазера на свободных электронах в области энергий  $8 \div 80$  кэВ с относительным энергетическим разрешением  $\Delta E/E \sim 10^{-3}$ . При этом энергия единичного импульса длительностью 100 фс с энергией фотонов фундаментальной гармоники 12 кэВ может достигать 2 мДж, что соответствует числу фотонов в импульсе  $N_L = 10^{12}$ . Указанная величина может быть принята как верхний порог. Положим, что для регистрации зависимости  $R(E)$  необходимо получить  $M$  отсчетов на шкале  $E$  со средним числом зарегистрированных фотонов в каждом отсчете равным приблизительно  $N_c$ . Тогда если в заданном интервале  $(E_1, E_2)$  интегральный коэффициент отражения равен  $R_s$ , то суммарное число фотонов в импульсе первичного излучения должно быть приблизительно равно  $N_p \approx MN_c/R_s$ . Выберем типичные для практики величины  $M \approx N_c = 10^3$  и рассмотрим отражение подложки Si с шероховатостью поверхности  $\sigma = 0.3$  нм. При фиксированном угле скольжения  $0,3^\circ$  в диапазоне энергий фотонов  $8 \div 24$  кэВ и  $8 \div 32$  кэВ расчетные величины интегральных величин коэффициента отражения равны соответственно  $6 \cdot 10^{-3}$  и  $4 \cdot 10^{-3}$ . Тогда для выбранных диапазонов энергии получаем соответственно  $N_p = 1.6 \cdot 10^8$  и  $N_p = 2.5 \cdot 10^8$ . Необходимо также учесть поглощение в призме, отражение от преломляющей грани и эффективный размер входной апертуры призмы, что увеличивает требования к числу фотонов в импульсе на 1-2 порядка. Однако, очевидно, что величина, требуемая для регистрации зависимости коэффициента отражения много меньше указанного выше порога  $N_L$ . Это означает, что для практической реализации экспериментов с ультрабыстрым временным разрешением необходима оптимизация спектра первичного источника излучения в соответствии со сформулированными выше требованиями. Реализовать такой источник можно на основе ондулятора синхротрона применяя чирпирование электронного пучка [76]. Идея таких широкополосных источников заключается в

том, что если по мере прохождения через ондулятор электронный пучок теряет энергию и согласно 2.5 длина волны изменяется, вследствие изменения релятивистского фактора  $\gamma$ . Источники с параметрами, удовлетворяющими требования данной измерительной схемы можно реализовать на базе рентгеновских лазеров (XFEL, LCLS). В этом случае достижимо временное разрешение порядка длительности рентгеновского импульса ( $\sim 100$  фс). Также следует отметить, что такие измерения возможны и с точки зрения нагревания алмазной призмы. Оценим число фотонов  $N_\phi$  с энергией  $E_\phi = 8$  кэВ, которые при попадании в призму, приведут к нагреванию на  $\Delta T = 1$  К. Легко оценить их число, как

$$N_\phi \sim 2 \frac{C_d * a * b * L * \rho * \Delta T}{E_\phi}, \quad (2.10)$$

Где  $C_d = 502$  Дж/(кг\*к) – удельная теплоемкость алмаза,  $a, b$  – геометрические размеры рентгеновского пучка в направлении перпендикулярном преломляющей грани и лежащим в ней, принятые для оценки  $a \sim 3$  мкм,  $b \sim 300$  мкм,  $L \sim 0,7$  мм – длина, на которой поглощается примерно половина фотонов,  $\rho \sim 3,5$  г/см<sup>3</sup> – плотность алмаза. Подставляя эти значения в 2.10, получаем  $N_\phi \sim 10^9$  фотонов. При нагревании на 1 К можно пренебречь температурными деформациями, однако  $10^9$  фотонов оказывается достаточно для регистрации картины в спектральном диапазоне шириной в несколько кэВ.

### §2.3. Выводы к главе 2

1. Параболические отклонения от плоскости преломляющей грани алмазной призмы приводят к возникновению в дальней зоне интерференционных картин, которые необходимо учитывать при анализе во избежание неверных трактовок результатов.
2. Краевой дифракционный эффект может быть использован для измерения малых фазовых искажений рентгеновского волнового фронта.

3. Призменная рентгеновская оптика позволяет увеличить временное разрешение энергодисперсионных рентгеновских методов. При достаточной мощности и спектральной ширине излучения в импульсе возможны измерения по единичному зондирующему импульсу.
4. Результаты, полученные при помощи быстрой энергодисперсионной рефлектометрии совпадают с результатами, получаемыми стандартными лабораторными методами.
5. Основными требованиями к призменному дисперсионному элементу для эффективного разложения в спектр являются: 1)  $\beta(E) \ll \delta(E)$ , где  $\beta$ ,  $\delta$  соответственно мнимая и реальная части декремента показателя преломления, 2) отсутствие флуктуаций показателя преломления в объеме призмы, 3) гладкость и плоскостность преломляющей поверхности (параметр шероховатости  $\sigma < 1$  nm, отклонение от плоскости  $\sim 10$  nm на длине 1 см, 4) максимальная электронная плотность и высокая теплопроводность

### **Глава 3. Применение мозаичных структур для повышения чувствительности рентгенофлуоресцентного анализа**

Как было указано в §1.5, одной из основных проблем энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии является детектирование слабых флуоресцентных линий на фоне интенсивного рассеяния первичного спектра. Существует довольно широкий ряд методик и инструментов, позволяющих повысить соотношение сигнал/шум для проведения таких измерений. В данной главе описаны две новые методики повышения отношения сигнал/шум и продемонстрированы экспериментальные результаты, полученные с применением этих методик.

#### **§3.1. Исследование структурных особенностей высокоориентированного пиролитического графита**

##### **3.1.1. Постановка задачи**

Как было описано в §1.2, пленочные ВПГ-монохроматоры позволяют получить достаточно высокое пространственное разрешение, которое определяется шириной сечения зондирующего пучка и величиной геометрического уширения вследствие конечной толщины пленки  $s \sim t / \operatorname{tg}(\theta_B)$  ( $\theta_B$  — брэгговский угол дифракции). Минимизация указанных параметров требуется при монохроматизации отраженных и рассеянных пучков в различных системах сканирования с двухкоординатным приемником и регистрации угловых и пространственных распределений рентгеновского излучения. Однако для эффективного практического применения пленок ВПГ в указанных областях экспериментальной техники необходимы также данные о локальном распределении дифракционных характеристик и азимутальные зависимости коэффициента отражения. Однако для эффективного практического применения пленок ВПГ в указанных областях экспериментальной техники необходимы также данные о локальном распределении дифракционных характеристик и азимутальные зависимости коэффициента отражения.

В этой главе представлены сравнительные измерения интегральных и локальных полярных диаграмм дифракционного отражения от пленок ВПГ. Рассмотрены также условия применения пленок ВПГ для импульсных измерений узкополосных рентгеновских спектров и пространственных распределений интенсивности на заданной спектральной линии.

### 3.1.2. Описание измерительной схемы

Измерения проводятся с помощью двухволнового рентгеновского рефлектометра Compleflex-5 на спектральных линиях  $\text{Cu K}\alpha$  (0.154 нм) и  $\text{Cu K}\beta$  (0.139 нм). Использование двух спектральных линий позволяло исключить инструментальные эффекты, возникающие при азимутальном сканировании в результате ошибки позиционирования образца. Объектами исследования являлись тонкие пленки ВПГ, толщиной 12 и 50 мкм, изготовленные фирмой Optigraph. В качестве источника излучения используется острофокусная рентгеновская трубка с размером рабочей проекции фокуса 8 мм  $\times$  20 мкм. Расстояние фокус – ось гониометра и минимальная ширина зондирующего пучка составляли соответственно 300 мм и 90 мкм. Для проведения локальных измерений у поверхности образца устанавливалась щелевая диафрагма шириной 50 мкм. Полярные диаграммы регистрировались путем вращения образца вокруг оси, нормальной к плоскости его поверхности, при фиксированном положении приемной щели для дифракционного рефлекса (0 0 2), соответствующего первому порядку отражения для структуры графита. Кривые для линии  $\text{Cu K}\beta$  приведены с масштабирующим множителем 2.

### 3.1.3. Результаты измерений

На рис 3.1 а приведены полярные диаграммы интегральной интенсивности дифракционного рефлекса (0 0 2) на линиях  $\text{Cu K}\alpha$  и  $\text{Cu K}\beta$  от пленки ВПГ толщиной 50 мкм. Отметим, что термин интегральная интенсивность означает в рассматриваемом случае, что при измерении выполняется условие  $S \gg s$ , где  $S$  и

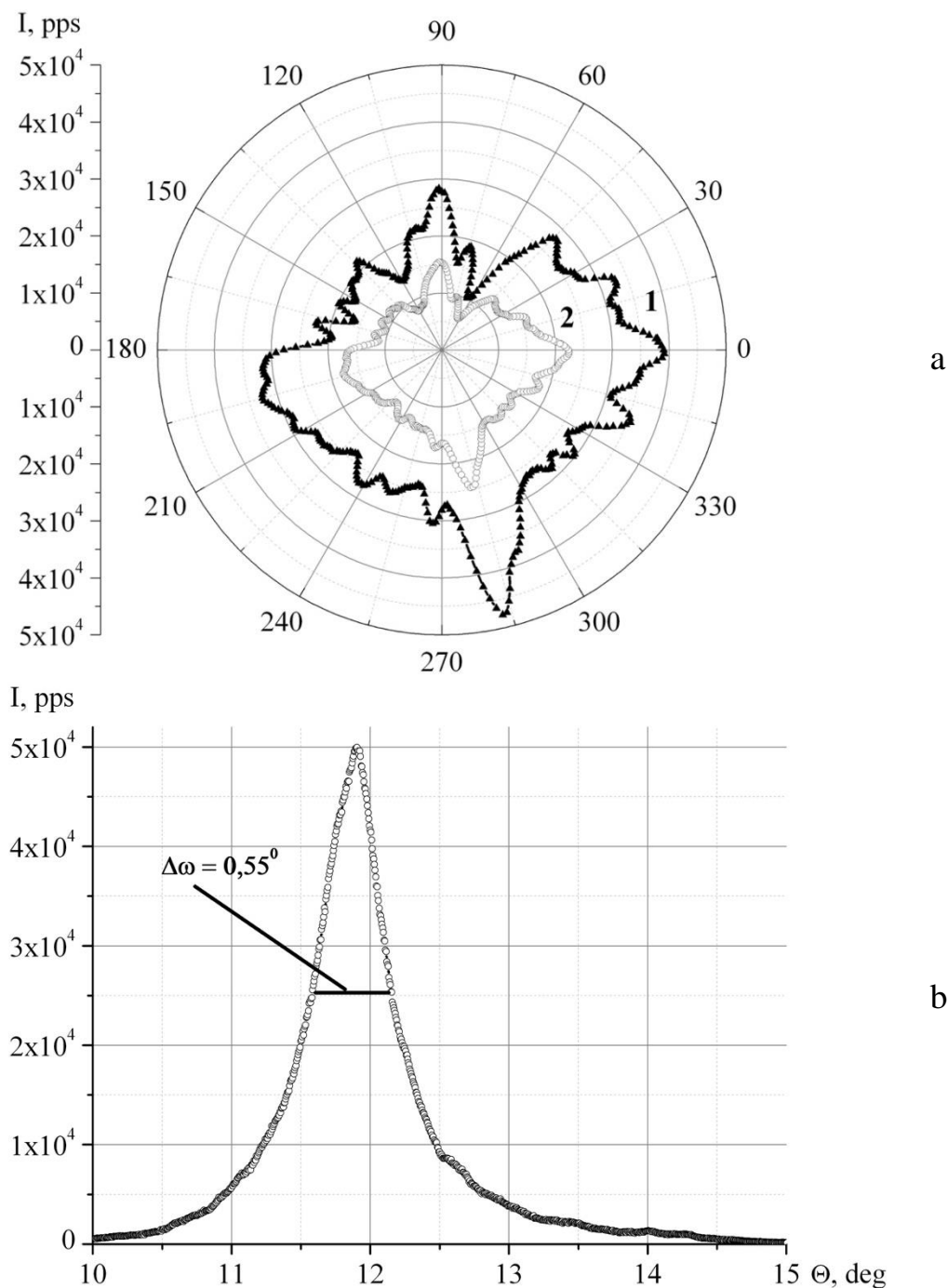


Рис. 3.1. Полярные диаграммы интегральной интенсивности дифракционного отражения на линиях  $\text{CuK}\alpha$  (1) и  $\text{CuK}\beta$  (2) от пленки ВПГ толщиной 50 мкм(а). Кривая  $\theta$ -качания пленки ВПГ при фиксированном азимутальном угле  $\chi=0^\circ$  (b).

$s$  — соответственно площади облучаемой зоны при облучении ленточным пучком шириной 8 мм и зондом, созданным скрещенно расположенными щелями. С учетом геометрического фактора облучаемая площадь образца при интегральных измерениях составляет  $2.5 \text{ мм}^2$ .

Отношение максимального значения интенсивности  $I_{max}$  к минимальному  $I_{min}$  в полном диапазоне изменения азимутального угла составляет 5 : 1. Однако в достаточно широком диапазоне азимутального угла  $\chi$  180 – 270° относительное среднеквадратичное изменение интенсивности отражения  $\sigma_r$  составляет 10 %. Основные особенности полярной диаграммы  $I(\chi)$  на линии Cu K $_{\alpha}$  повторяются на линии Cu K $_{\beta}$ . Наблюдаемые вариации интенсивности отраженного излучения, очевидно, связаны с наличием в образце разориентированных относительно друг друга кристаллических макроблоков. При этом, в пределах выбранной зоны облучения, статистического усреднения параметров текстуры ВПГ не происходит. Отметим, что угловая диаграмма качания образца  $I(\theta)$ , регистрируемая при фиксированном угле дифракции  $2\theta_B = \text{const}$ , значительно менее чувствительна к изменению азимутального угла  $\chi$ , поскольку при измерении  $I(\theta)$  не сказывается изменение центра тяжести углового распределения блоков мозаики ВПГ. На рис 3.1 б показан характерный вид зависимости  $I(\theta)$  на линии Cu K $_{\beta}$  при ориентации, соответствующей азимутальному углу  $\chi = 0^\circ$  на рис 3.1 а.

На рис. 3.2 показаны полярные диаграммы локальной интенсивности дифракционного отражения на линиях Cu K $_{\alpha}$  и Cu K $_{\beta}$  от этого же образца. Кривые получены при облучении образца пучком, созданным скрещенно расположенными щелями. Размер зоны облучения составлял 300 × 300 мкм. На зависимости  $I(\chi)$  для обеих спектральных линий наблюдаются резкие осцилляции сигнала. В полном диапазоне изменения азимутального угла отношение интенсивностей  $I_{max}/I_{min} > 1000$ . Это обусловлено тем, что в диапазоне углов  $\chi = 285\text{--}300^\circ$  величина  $I(\chi) \rightarrow 0$ . По характерному виду изменения зависимости  $I(\chi)$  можно заключить, что в пределах облучаемой зоны площадью 0.09 мм находится сравнительно малое количество макроблоков пленки ВПГ. При дальнейшем уменьшении площади поперечного сечения зонда  $s$  с высокой долей достоверности можно утверждать, что число пиков  $m$  на полярной диаграмме будет соответствовать примерно



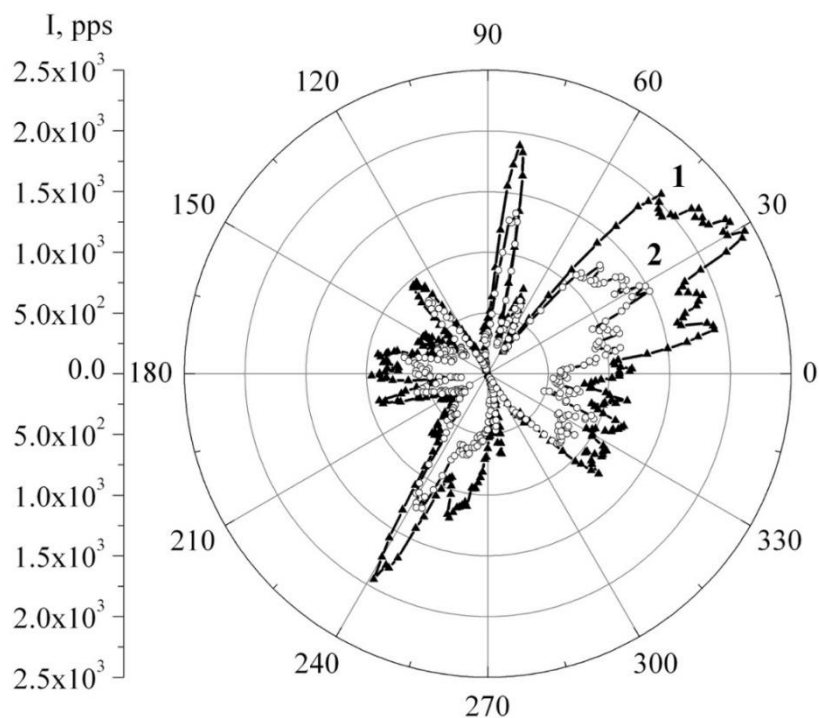


Рис. 3.2. Полярные диаграммы локальной интенсивности дифракционного отражения от пленки ВПГ толщиной 50 мкм на линиях  $\text{CuK}\alpha(1)$  и  $\text{CuK}\beta(2)$ .

удвоенному числу макроблоков, поскольку в процессе полного поворота дифракционные условия для каждого макроблока выполняются дважды (если угол отклонения нормали от базовой кристаллографической плоскости не равен 0); средняя площадь макроблока равна  $s \approx 2s/m$ .

Вследствие высокой пластичности ВПГ можно ожидать, что при переносе тонкой пленки на плоскую оптически полированную подложку анизотропия полярной диаграммы будет снижена. Это подтверждается результатами, полученными для пленки ВПГ толщиной 12 мкм, накатанной на полированную пластину из плавленого кварца под давлением  $P \sim 10 \text{ Н/мм}^2$ . На рис 3.3 а приведена полярная диаграмма дифракционного отражения  $(002)$  на линиях  $\text{Cu K}\alpha$  (кривая 1) и  $\text{Cu K}\beta$  (кривая 2) соответственно. При измерениях вся поверхность пленки ВПГ ( $1 \times 2 \text{ мм}$ ) находилась в рентгеновском пучке. Кривые  $I(\chi)$  представляют собой почти изотропные диаграммы. Отношение  $I_{\max}/I_{\min}$  и относительное среднеквадратичное отклонение составляют соответственно 1.13 и 2.5%.

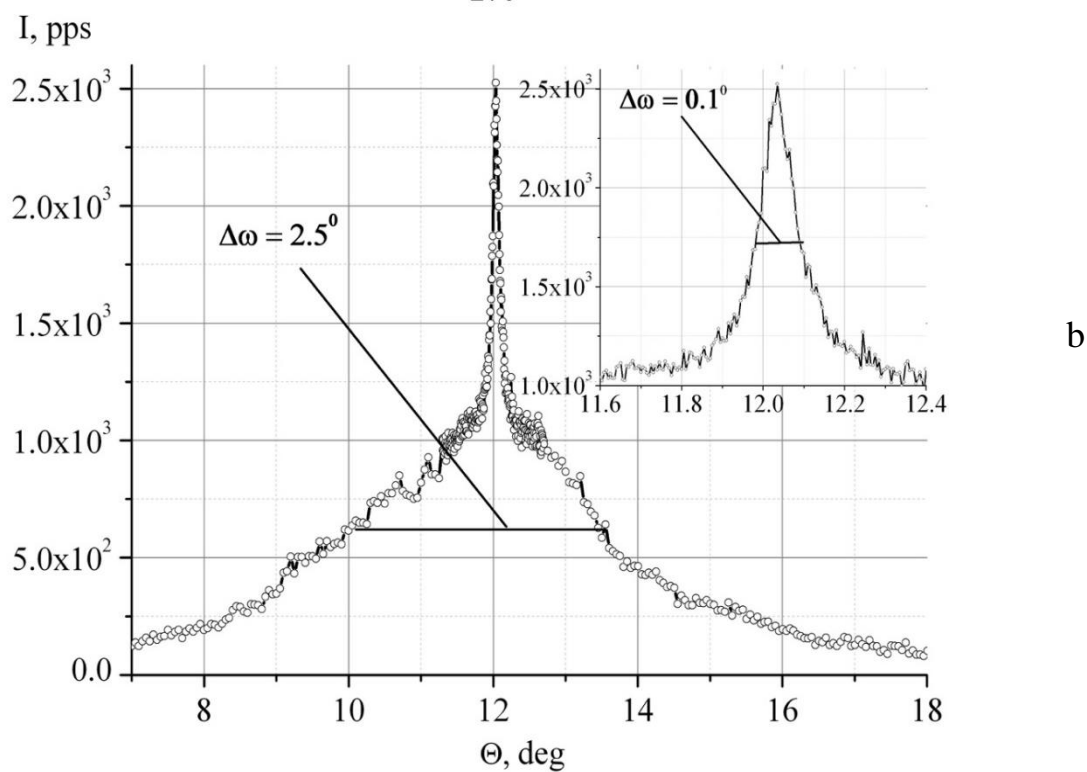
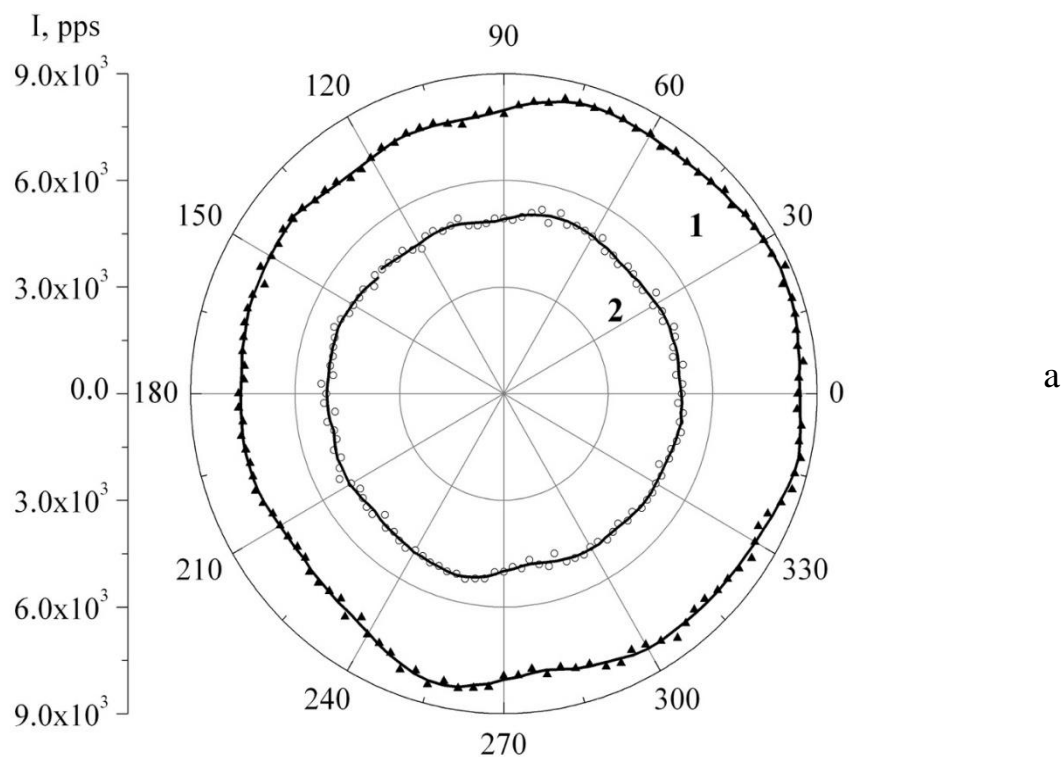


Рис. 3.3. Полярные диаграммы интенсивности дифракционного отражения от пленки ВПГ (12 мкм) на подложке плавленного кварца на линии  $\text{CuK}\alpha$  (а).  
Кривая  $\theta$ -качания пленки ВПГ (12 мкм) на подложке плавленного кварца на линии  $\text{CuK}\beta$  (б).

На рис 3.3 б показана кривая качания  $I(\theta)$  пленки толщиной 12 мкм на рефлекс  $(002)$ . Видны два характерных распределения блоков текстуры ВПГ: интенсивный пик с полушириной  $\omega = 0.10^\circ$  и сравнительно широкое распределение с полушириной  $\omega = 2.5^\circ$ . Малая полуширина пика свидетельствует о создании хорошей текстуры при накатывании тонкого образца на оптически полированную подложку. Наличие пьедестала обусловлено остаточной разориентацией мелких блоков в образце, которые, как видно из полярной диаграммы (рис 3.3 а), слабо влияют на угловую анизотропию коэффициента дифракционного отражения.

### 3.1.3. Заключение к §3.1

Полученные результаты показывают, что исходные пленки ВПГ имеют резко анизотропную зависимость коэффициента дифракционного отражения от азимутального угла поворота. Указанная зависимость обусловлена тем, что пленка состоит из макроблоков, развернутых относительно друг друга на углы в пределах интегрального значения угла мозаичности  $\omega$ . Интегральное распределение областей когерентности по угловым направлениям формируется как их распределением внутри макроблоков, так и случайным поворотом смежных макроблоков. Измерение полярной диаграммы интенсивности дифракционного отражения  $I(\chi)$  является достаточной для характеристики углового распределения блоков в пленке ВПГ. Степень анизотропии полярной диаграммы  $I(\chi)$  резко снижается при переносе пленки ВПГ на плоскую оптически полированную подложку. Это позволяет их использовать в измерительных системах двумерного сканирования и экспериментальных схемах регистрации угловых и пространственных распределений рентгеновского излучения.

Одним из наиболее интересных приложений может быть применение тонких пленок ВПГ при работе с мощными импульсными источниками для измерения спектра в узкой спектральной полосе при статическом положении монохроматора. Так, при величине угла мозаичности ВПГ 4 мрад в области спектрального участка со средним значением длины волны  $\lambda \approx 0.1$  нм может быть проанализирована

полоса с энергетической шириной 0.5 кэВ, что достаточно, например, для XAFS измерений.

### §3.2. Широкополосный рентгеновский режекторный фильтр

#### 3.2.1. Постановка задачи

Несмотря на то, что использование монохроматического или поляризованного возбуждающего излучения позволяет резко снизить интенсивность рассеянного излучения, на практике в большинстве случаев для повышения отношения сигнал/шум применяются абсорбционные фильтры, которые просты в применении и в отличие от монохроматоров и поляризаторов не приводят к резкому понижению интенсивности возбуждающего излучения. В частности, широко применяются фильтры из таких материалов как Al, W, Ni и др.

Одна из проблем, связанных с использованием фильтров связана с тем фактом, что максимальная величина сечения фотопоглощения  $Sp(E)$ , приводящего к возбуждению флуоресцентной линии с энергией  $E_f$  достигается при энергиях  $E \approx E_J$ , где  $E_J$  – энергия скачка фотопоглощения. Относительная разница между энергиями  $E_f$  и  $E_J$  мала и выполняется соотношение  $(E_J - E_f) / E_J \ll 1$ . Однако, энергетическая зависимость коэффициента пропускания фильтра  $T_F(E)$  – медленно меняющаяся функция и, как следствие, применение абсорбционного фильтра для подавления сигнала в области энергий  $E < E_J$ , приводит также к значительному снижению уровня флуоресцентного сигнала. Таким образом, для достижения высокого соотношения сигнал/шум приходится увеличивать время сбора или повышать мощность источника излучения.

Очевидно, что оптимальным решением данной проблемы может стать режекторный фильтр, энергетическая зависимость коэффициента пропускания  $T_F(E)$  которого имеет долину с высокой крутизной границ. Такие фильтры широко применяются в оптическом диапазоне спектра [77, 78, 79].

В качестве такого фильтра для рентгеновского диапазона спектра можно, например, использовать тонкую монокристаллическую пластинку, установленную на брэгговское отражение. К сожалению, такой фильтр будет неэффективным ввиду слишком узкой спектральной полосы отражения ( $\sim 1$  эВ), которая примерно на два порядка меньше энергетического разрешения спектрометрических детекторов ( $> 130$  эВ).

Режекторную фильтрацию возбуждающего спектра в широком диапазоне оказывается возможным осуществить при помощи мозаичного кристалла, например, при помощи пленки ВПГ.

### 3.2.2. Экспериментальная схема

На рис. 3.4. показана экспериментальная схема, собранная на основе многофункционального рентгеновского рефлектометра Compleflex-5 (CDP Systems). В качестве источника рентгеновского излучения(1) используется микрофокусная рентгеновская трубка с медным анодом. Максимальная мощность рентгеновской трубки составляет 300 вт, дрейф мощности не превышает 0.01% в

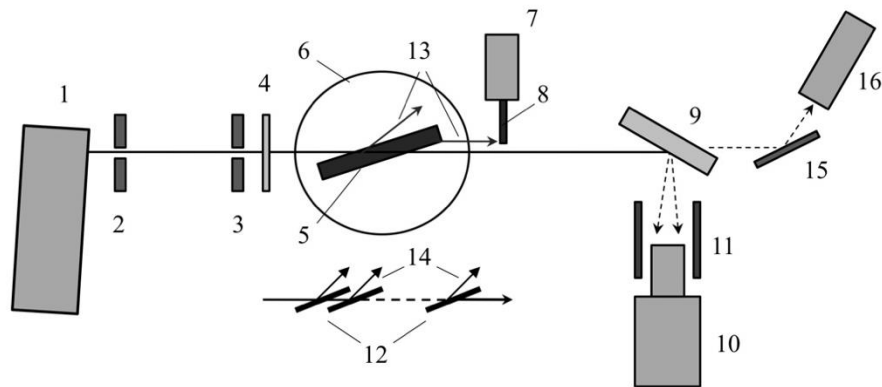


Рис.3.4. Схема рентгенофлуоресцентного анализа с полосовой режекторной фильтрацией: (1) источник рентгеновского излучения; (2,3) коллиматорные щели; (4) абсорбционный фильтр; (5) режекторный фильтр; (6) гониометр; (7) линейный позиционер; (8) поглощающий экран; (9) образец; (10) рентгеновский спектрометр; (11) защитный экран; (12) режекторный фильтр, выполненный в виде набора пленок ВПГ; (13,14) направление распространения излучения, дифракционно отраженного пленкой ВПГ(5), либо набором пленок ВПГ(12), соответственно; (15) кристалл-монохроматор; (16) сцинтилляционный детектор.

час. Для детектирования спектра используется полупроводниковый энергодисперсионный детектор Amptek X-123SDD дрейфтового типа с энергетическим разрешением 140 эВ на калибровочной линии  $E = 5.9$  кЭв. Максимальная площадь детектирования с учетом коллиматора составляет  $17 \text{ мм}^2$ , толщина детектирующего монокристалла кремния составляет 0.5 мм. Первичный пучок, сгенерированный источником рентгеновского излучения (1) пропускается через абсорбционный алюминиевый фильтр (4) и направляется на режекторный фильтр (5). Измерения для области энергий  $< 15$  кЭв проводятся без алюминиевого фильтра. В качестве режекторного полосового фильтра используется пластинка ВПГ. Поток излучения, возникающий из-за четного количества брэгговских отражений и, как следствие, распространяющийся в том же направлении, что и первичный пучок удаляется посредством абсорбционного экрана (8). Исследуемый образец (9) помещается в пучок, прошедший через систему коллиматоров и фильтров. Спектр рассеянного и флуоресцентного излучения регистрируется при помощи рентгеновского спектрометра (10) с защитным экраном (11), расположенным рядом с входным окном с целью снижения уровня шума. Угловые зависимости пленок ВПГ определяются поочередно на линиях  $\text{Cu } K_{\alpha}$  и  $\text{Cu } K_{\beta}$ , присутствующих в спектре рентгеновской трубки с медным анодом, которые выделяются из пучка при помощи кристалла-монокроматора (15) и регистрируются сцинтилляционным детектором (16). Для проведения этих измерений образец (9) из пучка удаляется.

Для получения флуоресцентных линий с энергиями  $E > 10$  кЭв используется  $\sim 0.1$  мг порошка  $\text{PbO}$ , смешанного с парафином и нанесенного тонким слоем на полистиреновую пластину. Интенсивность флуоресцентных линий L-серии свинца без применения фильтрации удовлетворяет условию  $I(\text{Pb } L) \ll I_B$ , где  $I_B$  – интенсивность фона рассеянного излучения. В качестве кристалло-монокроматоров используются пленки ВПГ толщинами 40 и 100 мкм, производства АТОМГРАФ АГ.

### 3.2.3. Свойства режекторного фильтра

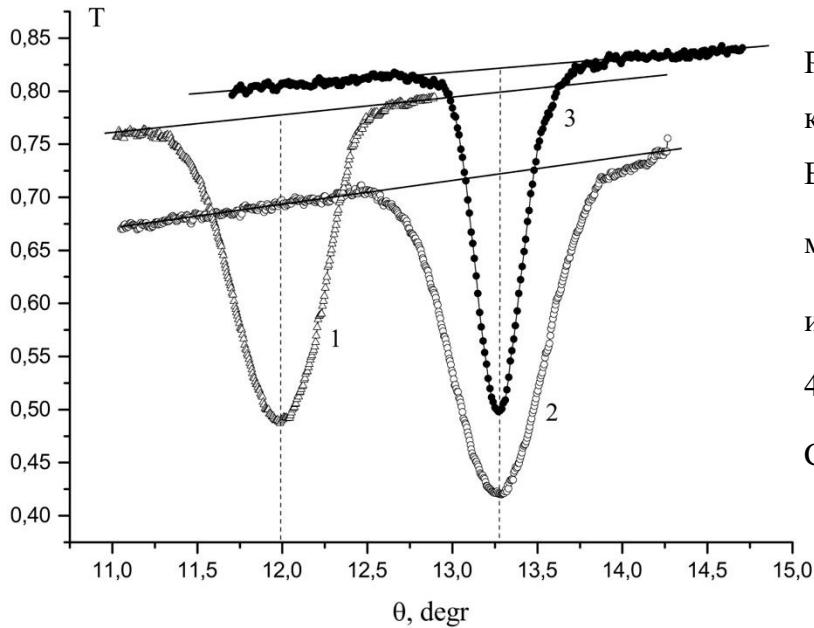


Рис.3.5. Угловые зависимости коэффициента пропускания пленки ВПГ толщиной 75 мкм на монохроматических линиях Cu K $\beta$  (1) и Cu K $\alpha_1$  (2) и пленки ВПГ толщиной 46 мкм на монохроматической линии Cu K $\alpha_1$ .

На рис. 3.5. показаны зависимости коэффициента пропускания  $T_\theta$  от угла  $\theta$  между направлением распространения рентгеновского пучка и поверхностью пленок ВПГ толщинами 75(1,2) и 46(3) мкм свободно подвешенных в вертикальном положении. Измерения проводятся путем углового сканирования положения пленки с шагом  $\Delta\theta = 0.005^\circ$  при фиксированном положении кристалла-монохроматора и сцинтилляционного детектора по ходу прямого пучка. Зависимости (2) и (3) были получены на монохроматической линии Cu K $\alpha_1$  (8048 кэВ), зависимость (3) была получена на монохроматической линии Cu K $\beta$  (8905). Сплошными линиями на графике обозначены расчетные угловые зависимости коэффициента пропускания графита соответствующей толщины без учета дифракционного отражения[3.4]. Наблюдаемые положения минимумов функций  $T(\theta)$  в точности соответствуют углам брэгговской дифракции в графите, что подтверждает, что они возникают вследствие дифракционной экстинции.

Полный коэффициент пропускания может быть представлен в виде произведения  $T_\theta(\theta) = T_{ex}(\theta)T_a(\theta)$ , где  $T_{ex}(\theta)$  и  $T_a(\theta)$  коэффициенты пропускания возникающие соответственно вследствие дифракционной экстинции и ослаблением из-за фотопоглощения и комптоновского рассеяния. Таким образом,

отношение  $T_0(\theta)/T_a(\theta)$  дает нормированную функцию  $T_{ex}(\theta)$ . Полная ширина провала  $T_{ex}(\theta)$  на высоте  $[1 - T_{ex}(\theta)]/2$  для пленок толщиной 75 и 46 мкм составляют  $0.54^\circ$  и  $0.31^\circ$  соответственно. Эти значения совпадают со значениями угла мозаичности  $\Delta\omega$  кристаллических блоков пленок ВПГ, которые были в свою очередь определены стандартным методом при помощи углового качания пленки и детектирования интенсивности дифрагированного излучения [§1.2]. Для неполяризованного излучения, которое используется в этом эксперименте, минимумы функции  $T_{ex}(\theta)$  на линии  $\text{Cu } K_{\alpha 1}$  для пленок толщиной 75 и 46 мкм составляют 0.58 и 0.6 соответственно. При дифракционном отражении (0002) поляризационный фактор  $P$  в области спектральных линий  $\text{Cu } K_{\alpha 1}$  и  $\text{Mo } K_{\alpha 1}$  (17.48 кэВ) составляет 0.8 и 0.95 соответственно. Из-за этого, в общем случае, глубина спектральной долины, характеризующейся величиной  $T_{min}(\theta)$  увеличивается для  $s$ -поляризованного и уменьшается для  $p$ -поляризованного излучения. Однако, влияние поляризации заметно снижается с увеличением энергии.

В связи наличием углового распределения кристаллических блоков в пленке ВПГ, из первичного спектра пучка, прошедшего через пленку ВПГ, расположенную под углом  $\theta$ , вследствие дифракционного отражения (002) режектируется спектральная полоса ширина которой определяется выражение

$$\Delta S_E = \frac{12.4[\sin(\theta_B + \Delta\omega/2) - \sin(\theta_B - \Delta\omega/2)]}{2d \sin(\theta_B + \Delta\omega/2) \sin(\theta_B - \Delta\omega/2)}, \quad (3.1)$$

где 12.4 – размерный коэффициент,  $d$  – межплоскостное расстояние в кристалле графита в ангстремах. Для используемых в этой работе пленок толщиной 75 и 46 мкм для брэгговского угла  $\theta_B = 13.28^\circ$  в области линии  $\text{Cu } K_{\alpha 1}$  ширины полос режекции  $\Delta S_E$  составляют 322 и 184 эВ соответственно. Вследствие того, что  $\theta_B$  монотонно убывает с ростом энергии  $E$ , ширина полосы режекции растет в



соответствии с выражением (3.1). В частности, для энергии  $E = 17.5$  кэВ ширины полос режекции  $\Delta S_E$  составляют уже 1.56 и 0.89 кэВ.

### 3.2.4. Использование набора пленок в качестве фильтра

Необходимыми условиями эффективности спектральной режекции являются увеличение глубины спектральной долины и подавление потока излучения, возникающего при четных многократных отражениях, направление которого совпадает с направлением первичного пучка. Эта задача может быть решена при использовании пластины ВПГ достаточной толщины или набора последовательно расположенных пленок по схеме, показанной на рис 3.4(12). Существенное преимущество дистанционного расположения пленок заключается в том, что оно позволяет вывести из объема ВПГ наиболее интенсивную часть дифракционного потока, возникающую при первом брэгговском отражении.

Используя характеристики отдельных пленок ВПГ можно рассчитать энергетические зависимости коэффициента пропускания для набора последовательно установленных пленок, настроенных на брэгговский угол для энергии  $E = 10$  кэВ. Для определенности рассмотрим  $\Delta\omega = 0.54^\circ$ , минимальное значение функции пропускания  $\min(T_{ex}) = 0.67$  и будем считать первичный пучок поляризованным. На рис.3.6. представлены расчетные энергетические зависимости

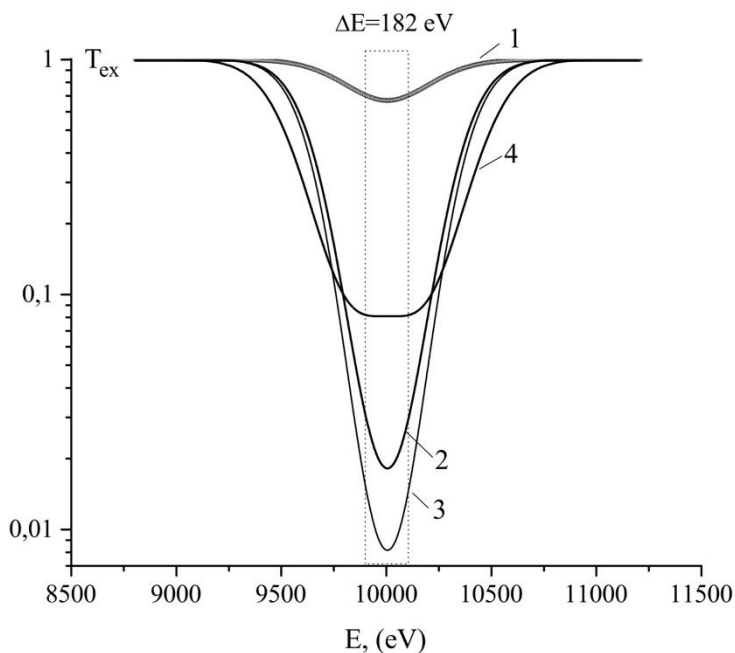


Рис.3.6. Энергетические зависимости коэффициентов пропускания  $T_{ex}$ , обусловленных только дифракционной экстинцией для пленки ВПГ толщиной 75 мкм (1); наборов из 10 (2) и 12 (3) пленок ВПГ, установленных последовательно под одним и тем же углом; для набора из 12 пленок ВПГ, установленных последовательно с попарным смещением брэгговского угла на величину  $\Delta\theta = 0.38\Delta\omega$  (4)

коэффициента пропускания  $T_{ex}(E)$ , обусловленного только дифракционной экстинцией, для набора из 10 (кривая 2) и 12 (кривая 3). Ослабление в минимуме составляет 7 и 21 дБ соответственно. Для наглядности на этом же графике представлена энергетическая зависимость коэффициента пропускания для одной пленки ВПГ толщиной 75 мкм (кривая 1). Штриховыми границами выделена спектральная полоса, равная разрешению спектрометрического рентгеновского детектора при  $E = 10$  кэВ. Для увеличения ширины зоны спектральной режекции можно дополнительно использовать относительный угловой поворот между пленками, то есть устанавливать пленки на углы  $\theta_B \pm \Delta\theta$  поочередно. Энергетическая зависимость коэффициента пропускания  $T_{ex}(E)$  для десяти пленок ВПГ с попарным смещением брэгговского угла на величину  $\Delta\theta = 0.38\Delta\omega$  также показана на рис.3.6. (кривая 4). К сожалению, расширение полосы отражения таким способом снижает глубину спектрального провала.

В случае многократных дифракционных отражений в пластине ВПГ происходит геометрическое смещение траектории распространения рентгеновских фотонов относительно оси первичного излучения, показанное на рис.3.4. (13). Поэтому при использовании тонкого первичного пучка поток многократно отраженного излучения может подавляться путем введения поглощающего экрана рис.3.4.(8). Такая схема позволяет также применять для спектральной режекции объемные образцы ВПГ.

### 3.2.5. Результаты измерений

На рис.3.7. показаны результаты измерений спектров флуоресценции тест-объекта, содержащего диспергированные микрочерны PbO, нанесенного на полистиреновую подложку. Угловая расходимость и ширина сечения первичного пучка составляют, соответственно, 1' и 70мкм. Спектральная зависимость (1) получена без дополнительной фильтрации первичного спектра. Спектр, полученный при спектральной режекции с помощью объемного ВПГ, показан на кривой (2). Угловой разворот кристаллических блоков графита в используемой пластине ВПГ толщиной 0.71 мм описывался распределением Гаусса с

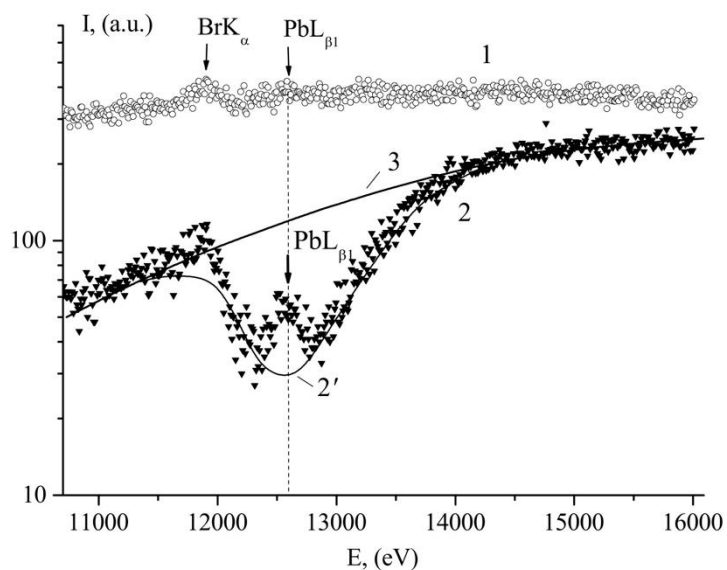


Рис.3.7. Экспериментальные спектры флуоресценции полистиренового образца с вкраплениями PbO без спектральной режекции (1) и со спектральной режекцией при помощи пленки ВПГ толщиной 0.71 мм и  $\Delta\omega = 0.54^\circ$  (2) вблизи флуоресцентной линии Pb  $L_{\beta 1}$ , и расчетные энергетические зависимости коэффициента пропускания через графит без учета (2') и с учетом дифракционной экстинкции.

полушириной  $\Delta\omega = 0.95^\circ$ . Обе экспериментальные зависимости получены при аналогичных скоростях регистрации фотонов за промежутки времени равные 15 мин. Созданный минимум спектральной долины совмещен с положением спектральной линии Pb  $L_{\beta 1}$ . Линией (3) показана расчетная зависимость спектра пропускания через графит без учета дифракционной экстинкции. Как видно из приведенных данных, достигнутое ослабление уровня фона рассеянного излучения составляет 11 дБ, что обеспечивает надежную регистрацию слабой флуоресцентной линии и возможность числовой обработки данных

### 3.2.6. Заключение к §3.2

В заключение можно отметить, что полученные в настоящей работе параметры режекторных фильтров на основе ВПГ, очевидно, не являются предельными. Они могут быть рассчитаны в рамках теории статистической динамической дифракции рентгеновского излучения с учетом полученных ранее экспериментальных данных по структуре ВПГ [ [13, 12, 80], §3.1]. Практическая реализация режекторной фильтрации не представляет принципиальных проблем, поскольку для юстировки пластин или пленок ВПГ достаточна угловая точность  $\sim 1'$ , что на два порядка больше соответствующего параметра, необходимого при

юстировке совершенных кристаллов. Предложенная схема режекторной фильтрации может обеспечить также эффективное подавление интенсивных характеристических линий в первичном и рассеянном спектрах излучения. При этом полоса режекции может быть уменьшена до величин  $\Delta SE < 100$  эВ, что, как показывают приведенные данные, позволяет достичь ослабления более 20 дБ.

### **§3.3. Использование монохроматора-поляризатора и поликапиллярной оптики**

#### **3.3.1. Постановка задачи**

Как было показано во введении, одним из наиболее эффективных подходов для обнаружения слабых флуоресцентных линий является использование в качестве возбуждающего излучения поляризованный рентгеновский пучок. Наиболее распространенная лабораторная схема с поляризованным пучком - схема с так называемой, вторичной мишенью [67]. В качестве вторичной мишени может использоваться либо брэгговский поляризатор, либо обычная рассеивающая мишень. Обычно для этих целей применяется ВПГ. Существенным недостатком таких схем является ограниченный диапазон элементов, которые можно анализировать. Связано это с тем, что у ВПГ брэгговское условие для отклонения первичного пучка на угол близкий к  $90^\circ$  выполняется для энергий в области 2.9 кЭв. Также в качестве брэгговского поляризатора могут быть использованы различные кристаллы, для которых угол брэгговского отражения высокоэнергетичной рабочей линии составляет  $\sim 90^\circ$ , однако использование идеальных кристаллов для таких целей не эффективно, поскольку угловой размер дифракционного отражения обычно  $\sim 10''$  и менее, что много меньше угловой расходимости рентгеновского пучка. В случае использования обычного поляризатора рассеивающего типа также происходят высокие потери мощности излучения, которые приводят к необходимости наращивать время измерения и повышать мощность первичного источника рентгеновского излучения. Таким образом, для достижения высокой эффективности вторичной мишени нужно

использовать мозаичную кристаллическую структуру, которая обеспечивает брэгговское отражение рабочей характеристической линии на угол, близкий к прямому, с высоким коэффициентом отражения. Далее показано, что для наиболее часто применяемой на практике спектральной линии  $\text{CuK}\alpha_1$  можно эффективно использовать серию плоскостей (3 1 1) мозаичного кристалла алмаза.

### 3.3.2. Схема измерений

На рис.3.8. показан общий вид собранной измерительной схемы. В качестве источника рентгеновского излучения используется острофокусная рентгеновская трубка с медным анодом и водяным охлаждением (ООО “ИРО”). Размер фокуса и максимальная мощность рентгеновской трубки составляют соответственно 20 мкм и 50 Вт соответственно. Фокус рентгеновской трубки расположен на расстоянии 5 мм от выходного окна трубки, сделанного из бериллиевой фольги. Для создания квазипараллельного пучка используется поликапиллярная полулинза с фокусным расстоянием 12 мм. Угловая расходимость рентгеновского пучка, выходящего из

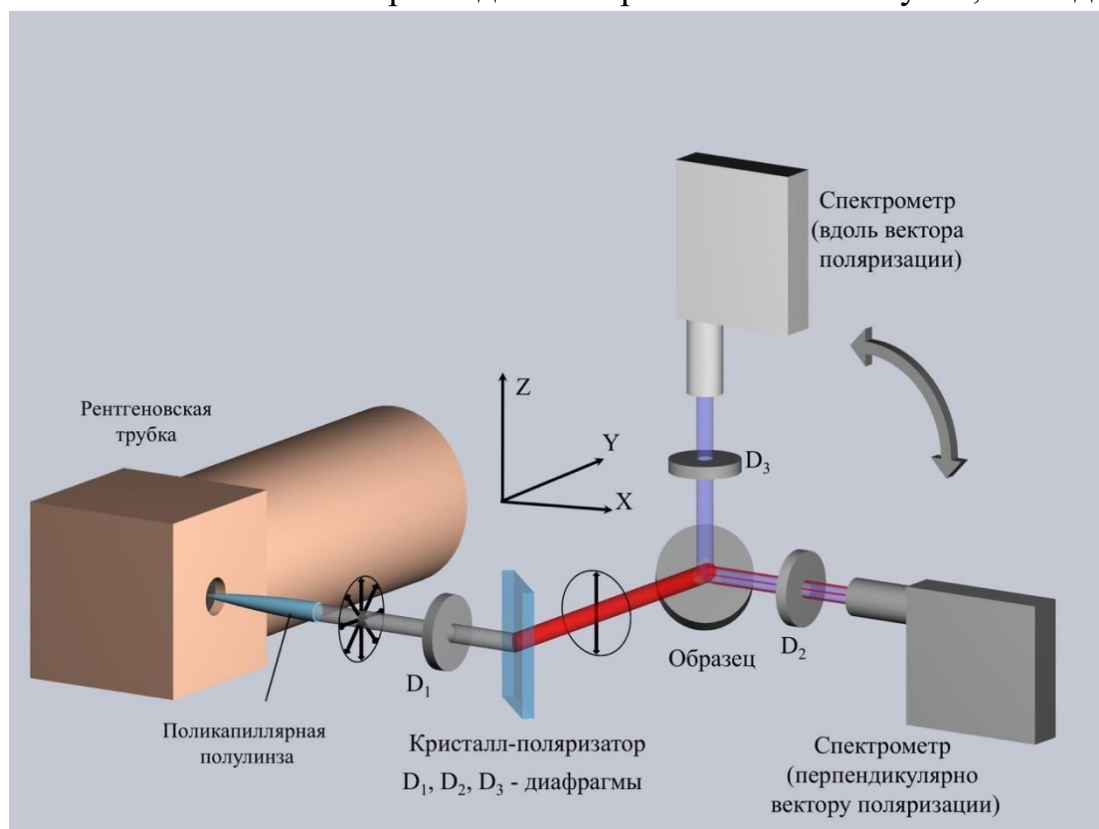


Рис.3.8. Геометрическое расположение элементов энергодисперсионной схемы рентгенофлуоресцентного анализа с кристаллом-поляризатором и поликапиллярной оптикой.

полулинзы, для линии  $\text{Cu K}\alpha$  составляет  $0.24^\circ$  (4.2 мрад). Коэффициент пропускания линзы, указанный производителем равен 0.2. Выходной диаметр полулинзы и диаметр пучка после прохождения через первую диафрагму составляют 2.3 мм и 1.8 мм соответственно. Расстояния от входного окна спектрометра до образца и от кристалла- поляризатора до образца равны 36 мм и 60 мм соответственно.

Спектральные измерения проводятся при помощи кремниевого энергодисперсионного детектора X-123 (Amptek) с площадью детектирующего кристалла  $7 \text{ мм}^2$ . Для выделения монокроматической поляризованной линии  $\text{CuK}\alpha_1$  использовался природный кристалл алмаза (ALROSA). Максимальный линейный размер и толщина кристаллической пластины, срезанной в направлении (1 1 0) составляют соответственно 5.5 и 0.4 мм. Структурные характеристики данного кристалла были измерены при помощи двухволнового рентгеновского рефлектометра ComplefleX-5 (CDP Systems).

Условие перпендикулярности кристаллографических плоскостей записывается в виде уравнения  $h_1h_2+k_1k_2+l_1l_2=0$ , где  $h_i, k_i, l_i$  – индексы Миллера. В соответствии с этим условием, нетрудно заметить, что плоскость (1 1 0) перпендикулярна плоскостям (-1 1 3) и (1 -1 3). Поскольку выбирать направление осей в кристаллической решетке можно произвольным образом, далее в тексте знак в индексах Миллера будет опускаться. Семейство плоскостей {1 1 3} хорошо подходит для выделения из первичного спектра и поляризации самой интенсивной линии  $\text{CuK}\alpha_1$  (8.048 кэВ). Необходимое отражение несложно получить в геометрии Лауэ. Для указанных спектральной линии и семейства плоскостей двойной угол дифракции  $2\theta_{\text{в}}$  составляет  $91.49^\circ$ . При этом коэффициент отражения для дифракционного пика (1 1 3) достаточно высок [81]. На рис.3.8. плоскость дифракции расположена параллельно плоскости XY, а вектор напряженности для s- и p- поляризации соответственно перпендикулярен плоскости XY и лежит в плоскости XY. Ось вращения кристалла алмаза параллельна оси Z. При вращении

вокруг этой оси выбранная рабочая серия плоскостей (3 1 1) всегда остается параллельна оси Z. В указанной геометрии коэффициент поглощения линии  $\text{CuK}\alpha_1$  кристаллом алмаза толщиной 0.4 мм составляет примерно 0.57. Направление распространения пучка, падающий на исследуемый образец параллельно оси Y. Детектор размещается поочередно в положение, параллельное оси Z и оси X. Углы между поверхностью исследуемого образца и осями X Y и Z равны и составляют  $\sim 35.3^\circ$ .

Теперь рассмотрим условия, необходимые для получения интенсивного поляризованного монохроматического пучка при наличии поликапиллярной линзы и кристалла-поляризатора, расположенных в соответствии с рис.3.8. и считая, что характеристическое излучение рентгеновской трубки генерируется изотропно. В этом случае интенсивность дифрагированного пучка для выбранной спектральной линии можно описать выражением

$$I_p \approx I_0 \Delta\Omega_L T_L G R_C T_C / 4\pi, \quad (3.2)$$

где  $I_0$  – поток фотонов на рассматриваемой спектральной линии, генерируемый источником в полный телесный угол  $4\pi$ ;  $\Delta\Omega_L$  – телесный угол, захватываемый поликапиллярной линзой;  $G$  – отношение угловой апертуры кристалла-поляризатора  $\Delta\omega_C$  к средней угловой апертуре капилляра  $\Delta\varphi$ ;  $T_L$  – коэффициент пропускания полулинзы;  $R_C$  и  $T_C$  – эффективные коэффициенты пропускания и отражения кристалла алмаза.

Очевидно, что для наиболее эффективного перехвата пучка, выходящего из поликапиллярной полулинзы, нужно использовать мозаичный кристалл алмаза с углом мозаичности приблизительно равным углу расходимости пучка на выходе полулинзы. Искусственный синтез таких алмазов с заданной кристаллографической ориентацией является пока трудно решаемой задачей. Однако, для достижения высоких значений параметра  $G$  можно использовать неидеальные природные алмазы, в которых по всему объему кристалла

присутствует высокая концентрация дислокаций, в которых возникает небольшая угловая разориентация кристаллических блоков относительно друг друга.

### 3.3.3. Исследование свойств кристалла-поляризатора



Рис.3.9. Оптическое изображение кристаллической пластинки алмаза (1 1 0), полученное при помощи оптического микроскопа в поляризованных лучах

На рис. 3.9. показано изображение природного алмаза, который был отобран в качестве кристалла-поляризатора в данной работе. На фотографии видна ярко выраженная ромбовидная картина границ роста кристалла, что указывает на присутствие в кристаллической решетке дефектов и напряжений. Дифракционная кривая качания  $I(\omega)$  кристалла, полученная при фиксированном угловом положении детектора  $2\theta_B$  на дифракционном отражении (1 1 3) на линии Cu K $\beta$ , показывает мозаичную структуру распределения кристаллических блоков в объеме кристалла (рис.3.10). Измеренный угол мозаичности  $\Delta\omega_C$  составляет  $0.06^\circ$ , а соответствующее значение параметра  $G = \Delta\omega_C / \Delta\varphi = 0.25$ . Для оценки коэффициента эффективной дифракционной экстинкции  $R_C$  используется измерение интенсивности проходящего через кристалл излучения, при угловом положении детектора  $2\theta_B = 0$  и вращении кристалла вокруг вертикальной оси вблизи брэгговского угла. Угловая зависимость коэффициента пропускания алмаза  $T(\omega)$  на линии CuK $\alpha_1$  в угловом диапазоне  $45.5^\circ \leq \theta_B \leq 46.0^\circ$  показана на рис.3.11.



В этом диапазоне коэффициент пропускания может быть представлен в виде

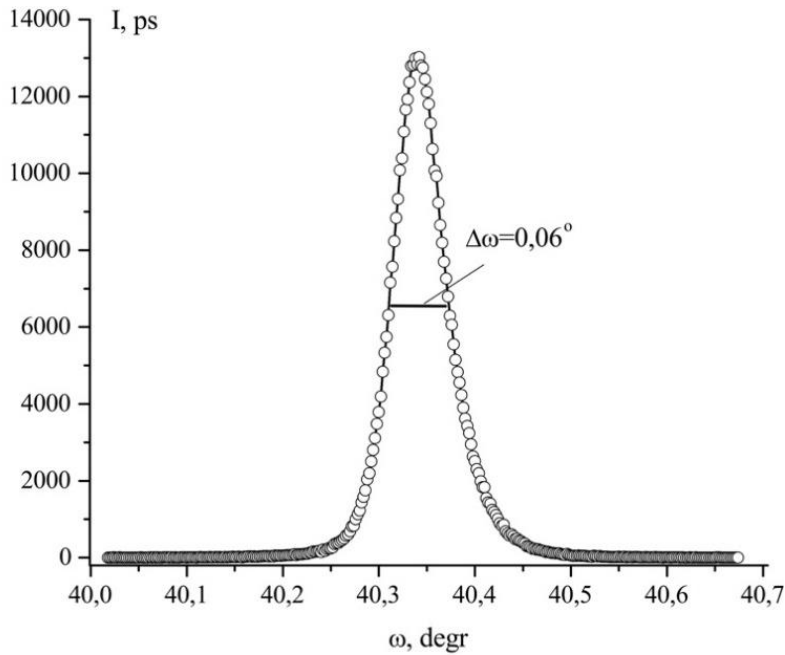


Рис.3.10. Кривая качания алмаза-поляризатора на линии Cu K $\beta$  для дифракционного отражения (1 1 3)

$T(\omega) = T_a(\omega) T_e(\omega)$ . Функция  $T_a(\omega)$  описывает ослабление в кристалле, связанное с фотопоглощением и рассеянием, а функция  $T_e(\omega)$  – ослабление, связанное с дифракционной экстинкцией. Слабовыраженный наклон (пунктирная линия 2) связан с изменением длины пути рентгеновского пучка через пластинку при изменении угла падения и хорошо описывается выражением  $T_a = \exp(-\mu L_x)$ , где  $\mu$  – линейный коэффициент поглощения в алмазе для линии  $E = 8.048$  кэВ в,  $L_x$  – длина пути рентгеновского пучка через алмаз при текущем значении угла  $\omega$ . Максимальная относительная величина ослабления  $T(\omega)$  вызванная дифракционной экстинкцией составляет 13.6% при  $\omega = \theta_B$ .

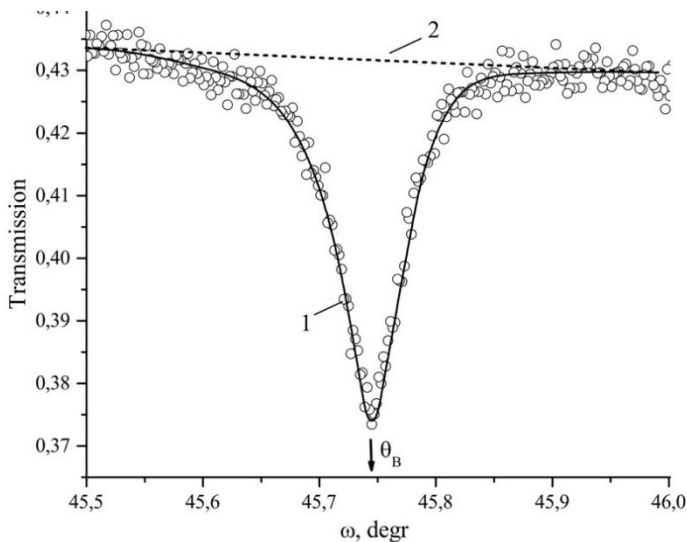


Рис.3.11. Угловая зависимость коэффициента пропускания алмаза-поляризатора на линии Cu K $\alpha_1$  в области дифракционного отражения (1 1 3)

### 3.3.4. Результаты измерений.

На рис.3.12 показаны спектры флуоресценции и рассеяния от оловянной пластинки с маленьким фрагментом молибденовой фольги толщиной 15 мкм для измерений в плоскости дифракции (рис.3.12.a.) и в направлении, перпендикулярном плоскости дифракции (рис.3.12.b.). Время сбора данных в обоих случаях составляло 600 с. Спектр, полученный в плоскости дифракции содержит L-серию частично разрешенных линий олова и слабые линии молибдена.

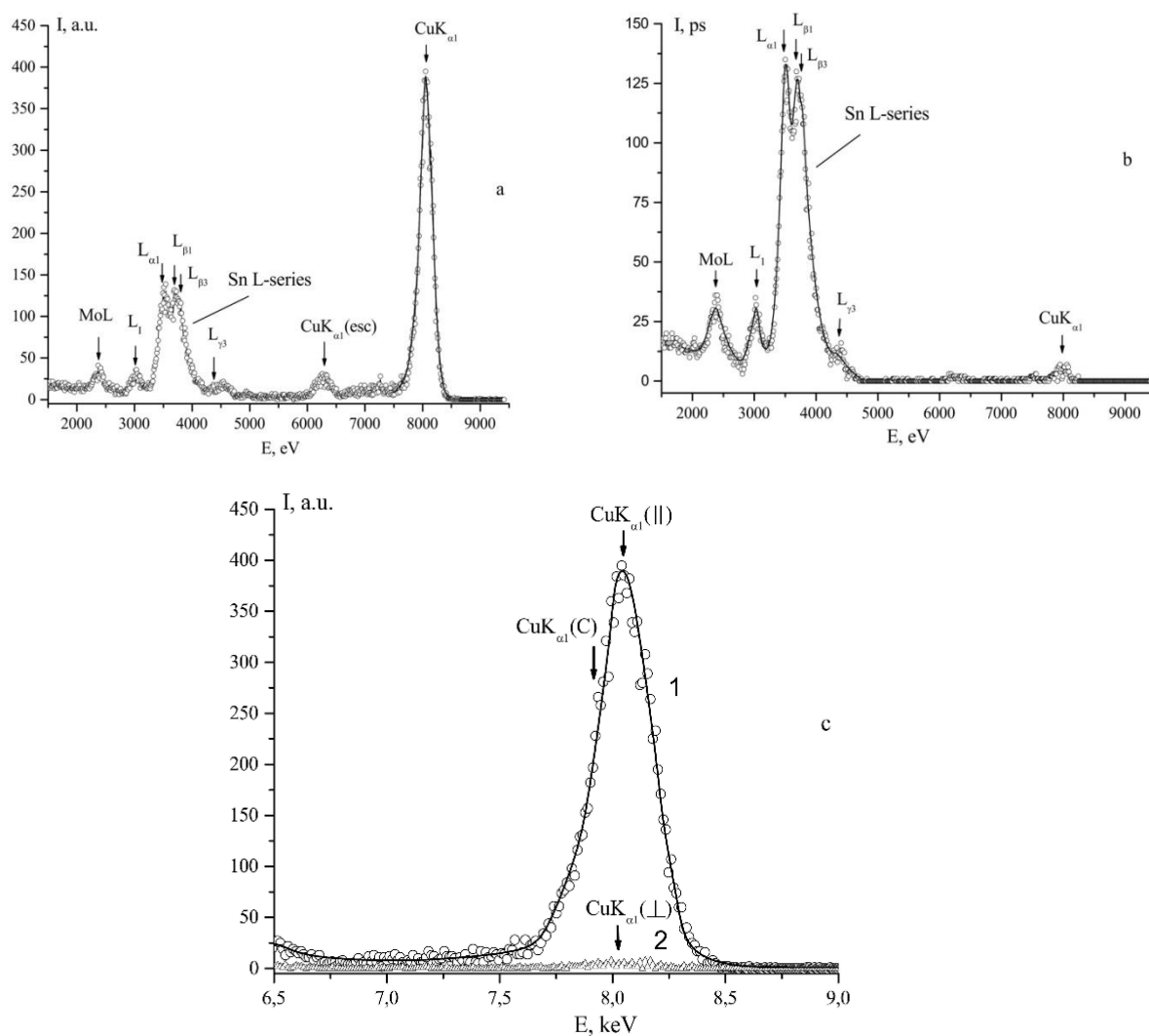


Рис.3.12. Спектры Флуоресцентного и рассеянного излучения от оловянной пластинки с фрагментом молибденовой фольги, возбуждаемой поляризованной линией  $Cu K_{\alpha 1}$ : полный спектр в плоскости дифракции (a); в направлении, перпендикулярном плоскости дифракции(b); спектр рассеянного излучения вблизи спектральной линии  $Cu K_{\alpha 1}$  (c) в плоскости дифракции (1) и в направлении, перпендикулярном плоскости дифракции(2).

Как видно на графике, в плоскости дифракции основной вклад в регистрируемый спектрометр сигнал создается за счет упруго и не упруго рассеянной линией меди  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ . В направлении, перпендикулярном плоскости дифракции уровень рассеянного излучения существенно снижен и основной вклад в регистрируемый сигнал создают флуоресцентные линии. Для более наглядной демонстрации достигнутого ослабления фона, создаваемого рассеянным излучением, на рис.3.12.с. показаны фрагменты спектров в области энергии возбуждающей линии  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  для измерений, проведенных в плоскости дифракции (кривая 1) и в направлении, перпендикулярном плоскости дифракции (кривая 2). Максимально достигнутое снижение уровня рассеянного сигнала составляет 19 дБ.

Для неупругого рассеяния в образце, комптоновский сдвиг энергии рентгеновского фотона с исходной энергией  $E_0$  определяется выражением

$$\Delta E = E_0 \frac{\gamma(1-\cos 2\theta)}{1+\gamma(1-\cos 2\theta)} \quad (3.3),$$

где  $\gamma = E_0/m_e c^2$ ,  $2\theta$  - угол рассеяния фотона,  $m_e$  – масса электрона. Подставляя значения энергии  $\text{Cu } K_{\alpha 1}$  и угол  $2\theta = 90^\circ$ , получаем значение сдвига  $\Delta E = 125$  эВ. Положение пика комптоновского рассеяния показано на рис.3.12.с. стрелкой.

Поскольку интенсивность фонового излучения намного меньше, чем интенсивность дифракционного отражения (1 1 3) линии  $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ , можно оценить степень поляризации с помощью выражения

$$P(\psi) = \frac{|I_s(2\theta) - I_p(2\theta)|}{|I_s(2\theta) + I_p(2\theta)|} \quad (3.4),$$

где  $I_s(2\theta)$  и  $I_p(2\theta)$  – соответственно интенсивности s- и p- поляризованного излучения, отраженного на угол  $2\theta$ . Поскольку первичный пучок является неполяризованным, и с учетом того факта, что при прохождении пучка через капилляр поляризация остается неизменной, то, как следует из определения степени поляризации [82] отраженного рентгеновского пучка,

$I_p(2\theta) / I_s(2\theta) = \cos^2(2\theta)$ . Применяя это выражение для угла дифракции  $\theta = \theta_B = 45.745^\circ$ , получаем степень поляризации  $P = 99.86\%$ .

Теперь оценим интенсивность поляризованного излучения. Согласно экспериментальным данным, отношение  $\Delta\Omega_L / 4\pi$  для линии  $\text{Cu } K_{\alpha 1}$  составляет приблизительно  $10^{-4}$  и коэффициент пропускания полулинзы из боросиликатного стекла примерно равен  $T_L \approx 0.2$ . При использовании микрофокусного источника с мощностью  $W = 40$  Вт и рабочим напряжением  $U = 40$  кВ, расчетный поток характеристического излучения медного анода в полный телесный угол  $I_0 \approx 3.7 \cdot 10^{13}$  фотон/с [83]. Подставляя экспериментальные и табулированные данные в (1), получаем расчетный поток s-поляризованного излучения  $I_s = 3 \cdot 10^6$  фотон/с. Экспериментально при этих значениях  $W$  и  $U$  получается поток  $4 \cdot 10^6$  фотон/с, а при мощности 50 Вт -  $5 \cdot 10^6$  фотон/с. Поскольку в приведенных выше расчетах не берется в рассмотрение анизотропия углового распределения потока, а данные [82] известны с точностью до множителя, находящегося в диапазоне  $1 \div 2$ , можно считать, что экспериментальные и расчетные данные совпадают с высокой точностью.

### 3.3.5. Заключение к §3.3

Очевидно, что для дальнейшего увеличения потока поляризованного излучения, необходимо оптимизировать структурные параметры кристалла алмаза, включая угол мозаичности и форму кристаллических блоков, чтобы получилась структура идентичная пиролитическому графиту. В соответствии с [84, 85], Для эпитаксиально выращенных алмазов, угол мозаичности может достигать значений  $0.38^\circ \div 0.98^\circ$ , в отличие от угла мозаичности  $0.06^\circ$ , как у природного алмаза, использующегося в данной работе. Также, более предпочтительно использовать Брэгговскую дифракцию, вместо дифракции Лауэ, с целью снизить поглощение по мере прохождения излучения через алмаз. Данные усовершенствования могут позволить достичь токов более чем  $10^7$  фотон/с. Это необходимо для повышения чувствительности и для реализации возможности использования фокусирующей

рентгеновской оптики, которая сохраняет высокую степень поляризации [86] для излучения отраженного мозаичным кристаллом алмаза.

Разумеется, использование линии  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  для возбуждения флуоресцентных уровней не позволяет исследовать K-серию спектров для элементов с  $Z > 27$ . Однако, возможно возбуждать L – серию спектров вплоть до  $Z = 66$  (Dy). Таким образом, при условии проведения измерений в вакууме и использовании оптимизированных параметров кристалла-поляризатора, можно получать спектр флуоресценции с высокой чувствительностью практически редкоземельных элементов таблицы Менделеева.

### §3.4. Выводы к главе 3

1. При работе с выскоориентированным пиролитическим графитом необходимо учитывать анизотропию его азимутальных характеристик, особенно при использовании пучком с малыми сечениями, либо неоднородных пучков.
2. Применение мозаичных кристаллов в качестве режекторного фильтра в рентгенофлуоресцентном анализе позволяет более чем на порядок улучшить соотношение сигнал/шум в заданном узком спектральном диапазоне.
3. Режекторный фильтр может быть использован для подавления интенсивности характеристической линии почти без подавления суммарной интенсивности тормозной части спектра.
4. Дифракционное отражение (113) мозаичного кристалла алмаза может обеспечить эффективную монохроматизацию и поляризацию для характеристической линии  $\text{CuK}_{\alpha}$ . Это позволяет на 1-2 порядка снизить уровень рассеянного излучения при рентгенофлуоресцентном анализе. Сопоставление результатов дифракции поляризованного и неполяризованного излучения может быть также использовано при структурных исследованиях кристаллов для определения влияния многократных отражений в объеме на результаты измерений.

## **Глава 4. Измерение малых концентраций примесей методом рентгеновской спектрометрии скачков фотопоглощения**

Рентгеновская спектрометрия скачков фотопоглощения (РССФ) в настоящее время в основном используется для анализа ближнего атомарного порядка (XAFS) и энергетической структуры (NEXAFS) в конденсированных средах. При этом априори предполагается наличие в образце определенной концентрации атомов исследуемых химических элементов. Определение относительного содержания химических элементов методом РССФ применяется сравнительно реже в некоторых задачах, связанных с ядерной энергетикой [71, 70]. Это обусловлено тем, что для оптимальных условий анализа образцов различного состава необходимы источники рентгеновского спектра с перестраиваемой в широком диапазоне полосой спектра и средства управления спектральным распределением в первичном пучке для коррекции анизотропии спектрального распределения, возникающей при прохождении излучения через объект. Отметим, что применение для выделения спектральной полосы монохроматоров из мозаичных кристаллов вносит в спектр дополнительный шум, связанный со случайным пространственным распределением блоков мозаики [§3.1].

В данной главе описаны экспериментальные схемы, обеспечивающие эффективную фильтрацию спектра прошедшего через образец излучения, а также предложена процедура обработки данных, которая повышает точность измерений концентрации элементов примеси методом РССФ.

### **§4.1. Применение рентгеновских зеркал в качестве фильтра для метода рентгеновской спектрометрии скачков фотопоглощения**

#### **4.1.1. Измерительная схема**

На рис. 4.1 показана спектрометрическая схема, собранная на платформе многофункционального рефлектометра Compleflex-5 (CDP Systems) в составе комплекса. В качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка 1 с медным анодом, имеющая проекцию фокуса в измерительной плоскости

20 мкм. Полупроводниковый рентгеновский спектрометр X-123 SDD (Amptek) 6 с кремниевым детектором дрейфового типа толщиной 500 мкм устанавливался на поворотной платформе 12-прецизионного гониометра. Энергетическое разрешение спектрометра на спектральной линии  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  (8048 эВ) составляло 143 эВ. Зеркалами 5 являлись оптически полированные диски кремния диаметром 75 мм. Для точного определения углового положения первичного и отраженного от зеркал 5 пучков использовался сцинтилляционный детектор 10, перед которым размещались щелевая диафрагма 8 и графитовый монохроматор 9. Все измерения проводились в воздухе. Расстояния от фокуса источника до оси вращения зеркал, совмещенной с осью О гониометра, и от оси О до входного окна рентгеновского спектрометра составляли соответственно 300 и 200 нм. В качестве образцов использовались пластина Ве толщиной 1.45 мм и длиной 22 мм, с несертифицированным содержанием примеси W, и слои соли  $\text{FeCl}_3$ , осажденные на обеззолненные фильтры из 1%-го спиртового раствора.

Количество отражений  $n$  рентгеновского пучка в экспериментальной схеме на рис. 4.1 определяется величиной зазора между зеркалами и размером зеркал. Без учета инструментальной функции регистрируемый спектр  $S(E)$ , определяемый как

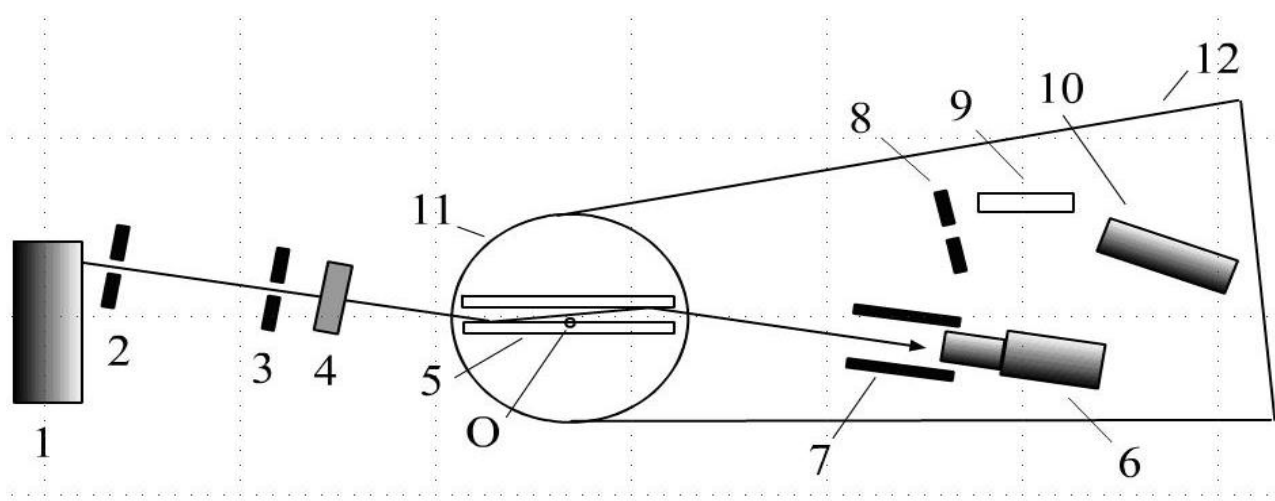


Рис. 4.1. Схема измерения рентгеновских спектров поглощения: 1- источник излучения, 2,3,8 – щелевые диафрагмы, 4 – образец, 5 – рентгеновские зеркала, 6 – SSD спектрометр, 7 – защитный кожух, 9 – кристалл-монохроматор, 10 – сцинтилляционный детектор, 11,12 – поворотные платформы гониометра, О – ось вращения гониометра.

отношение  $dN(E)/dE$  ( $N$  — число рентгеновских фотонов), описывается произведением энергетических функций

$$S(E) = P(E)T_0(E)T(E)D(E) \prod_{i=1}^m R_i(E, \theta_i), \quad (4.1)$$

где  $P(E)$  — первичный спектр источника на выходе из окна излучателя,  $T_0(E)$  — коэффициент пропускания окружающей образец среды в промежутке между излучателем и спектрометром и матрицы образца,  $T(E)$  — коэффициент пропускания исследуемой примеси в образце,  $D(E)$  — эффективность регистрации детектирующего элемента спектрометра,  $R_i(E, \theta_i)$  — энергетическая зависимость коэффициента отражения от  $i$ -го зеркала, расположенного под углом скольжения  $\theta_i$ . Поскольку энергетическое разрешение полупроводникового спектрометра в области энергий  $E \sim 10$  кэВ составляет  $\sim 0.1$  кэВ, то измеренный сигнал представляет собой свертку функций  $(S * G)(E)$ , где  $S(E)$  — спектр, определяемый выражением (1), а  $G(E)$  — аппаратная функция спектрометра. Основной задачей при анализе спектра поглощения примеси является определение функции  $T(E)$ , описывающей скачок фотопоглощения. Однако решение уравнения свертки дает функцию  $S(E)$ , в которую  $T(E)$  входит в виде сомножителя. Прямое определение функции  $T(E)$  возможно, если произведение сомножителей  $P(E)T_0(E)D(E)$  и произведение функций  $R_i(E, \theta_i)$  дает в области скачка поглощения квазиравномерное спектральное распределение. В условиях эксперимента может изменяться величина, а для части спектрального диапазона и знак производной функции  $P(E)$ , путем изменения ускоряющего напряжения на рентгеновской трубке. Знаки производных функции  $T_0(E)$  вне области скачков поглощения и функции  $R_i(E, \theta_i)$  противоположны. Величина коэффициента отражения от однородного зеркала может изменяться в широком динамическом диапазоне, а крутизна спада  $R_i(E, \theta_i)$  определяется углом скольжения  $\theta_i$  и параметром шероховатости поверхности зеркала, что обеспечивает возможность изменения спектральной полосы и сдвига центра тяжести спектрального распределения.



Варьирование спектрального распределения в экспериментальной схеме на рис. 4.1 осуществляется путем поворота зеркал и увеличения числа отражений путем изменения зазора между зеркалами и соответственно числа отражений. На рис. 4.2 показаны экспериментальные спектры, полученные при различных углах скольжения оси первичного пучка от зеркала Si с параметром шероховатости поверхности  $\sigma = 0.4$  нм, на рис. 4.3 — расчетные спектры пропускания через пластину Be при однократном и двукратном отражении прошедшего через образец излучения от зеркал Si с параметром  $\sigma = 0.5$  нм.

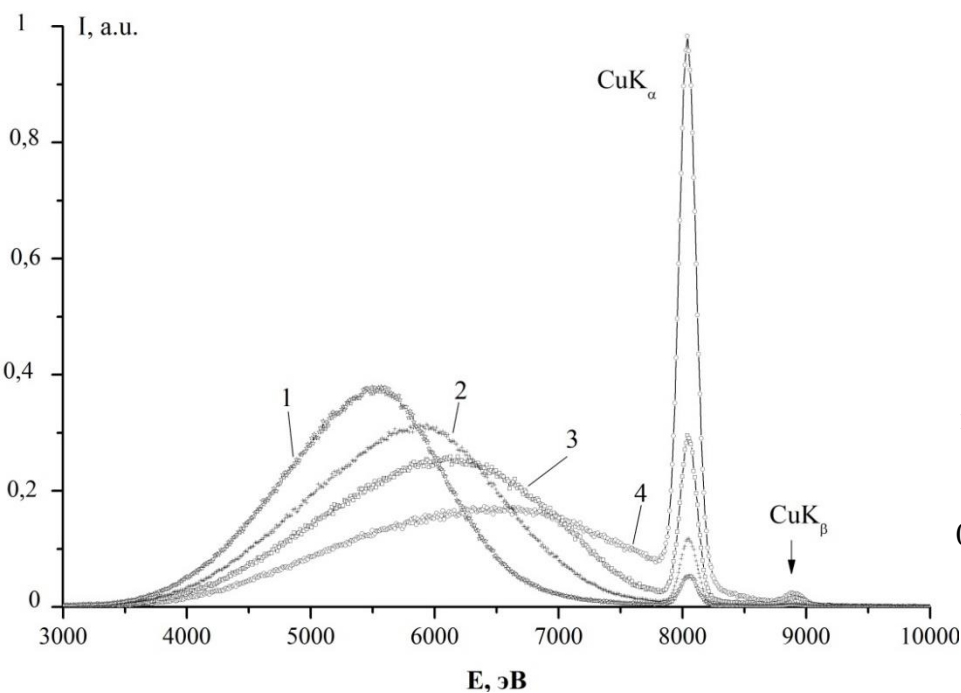


Рис. 4.2. Нормированные экспериментальные спектры, полученные при различных углах скольжения первичного пучка от двух кремниевых зеркал: 1)  $\theta = 0,27^\circ$ ; 2)  $\theta = 0,25^\circ$ ; 3)  $\theta = 0,24^\circ$ ; 4)  $\theta = 0,2^\circ$ .

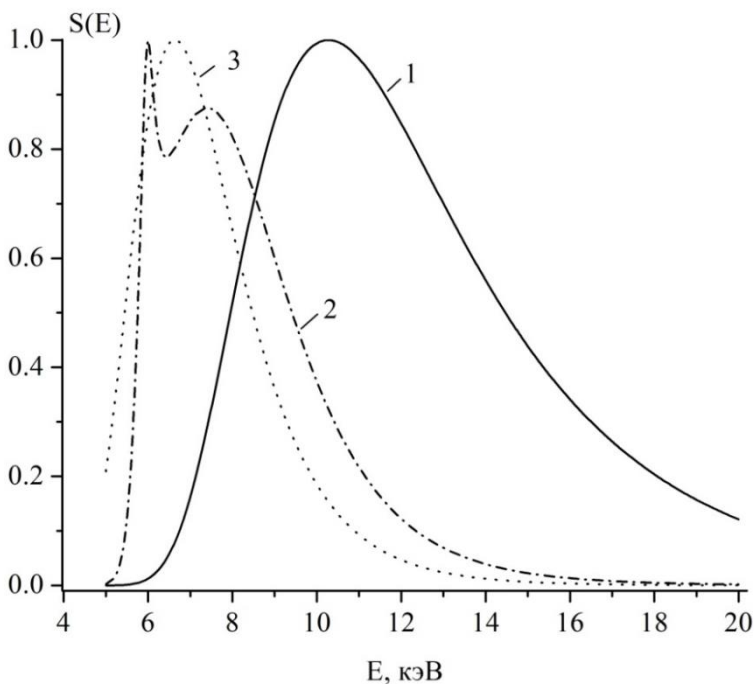


Рис. 4.3. Расчетное спектральное распределение после прохождения первичного пучка через образец бериллия и отражения от кремниевого зеркала при различных значениях длины пути в образце  $L$ , угле скольжения  $\theta$  и количестве отражений  $m$ : 1)  $L=20$  мм,  $\theta=0,4^\circ$ ,  $m=1$ ; 2)  $L=20$  мм,  $\theta=0,3^\circ$ ,  $m=2$ ; 3)  $L=10$  мм,  $\theta=0,4^\circ$ ,  $m=2$ .

#### 4.1.2. Описание метода

Полное сечение рентгеновского фотопоглощения в объекте смешанного состава является аддитивным параметром. Поэтому ослабление излучения распределенной в объеме примесью заданного состава эквивалентно ослаблению излучения при прохождении через эффективный слой этой примеси толщиной  $t$ . Рассмотрим поведение производной коэффициента пропускания  $T(E)$  для слоя одноэлементного материала  $T(E)$  вблизи скачка фотопоглощения. Известно, что в области значений  $E$  вне скачков поглощения, за исключением области XAFS-осцилляций, изменение  $T(E)$  достаточно хорошо описывается степенной функцией [87]. Полупроводниковый спектрометр с энергетическим разрешением  $\Delta E_s$  является сглаживающим спектральным фильтром.

В частности, при  $E \sim 10$  кэВ обычно выполняется условие  $\Delta E_s > 3T_e$ , где  $T_e$  — типичная величина периода XAFS-осцилляций. Поэтому гладкий монотонный участок функции  $T(E)$  может быть продлен до условной энергии скачка фотопоглощения. Положим, что при переходе от точки  $E = E_0 - 0$  к точке  $E = E_0 + 0$ , где  $E_0$  — энергия скачка фотопоглощения, линейный коэффициент поглощения  $\mu$  меняется скачком от  $\mu_0$  до  $k\mu_0$ . Тогда для кривых  $T(E)$  в областях  $E < E_0$  и  $E > E_0$  можем соответственно записать

$$T_1(E) = \exp\left[-\mu_0\left(\frac{E_0}{E}\right)^{p_1}t\right], \quad T_2(E) = \exp\left[-k\mu_0\left(\frac{E_0}{E}\right)^{p_2}t\right]. \quad (4.2)$$

В рассматриваемом случае примеси W функция  $T(E)$  вблизи  $L_1$ -скачка поглощения по табулированным данным [88] описывается степенной функцией с показателем степени  $p = 2.50-2.55$ . Выбирая для обеих ветвей  $T(E)$  среднее значение  $p$  и дифференцируя (4.2), получаем

$$T_1'(E) = \mu_0 t p \left(\frac{E_0^p}{E^{p+1}}\right) \exp\left[-\mu_0\left(\frac{E_0}{E}\right)^p t\right],$$

$$T_2'(E) = k\mu_0 t p \left(\frac{E_0^p}{E^{p+1}}\right) \exp\left[-k\mu_0\left(\frac{E_0}{E}\right)^p t\right]. \quad (4.3)$$

Отсюда в окрестности точки разрыва  $E \rightarrow E_0$  для отношения производных имеем

$$\frac{T_2'(E)}{T_1'(E)} = k \exp[-(k - 1)\mu_0 t]. \quad (4.4)$$

Величина  $k$  определяется по табулированным данным для сечения фотопоглощения. Поэтому отношение (4.4) может быть использовано как подгоночный параметр в компьютерной обработке результатов, при условии, что падающий на анализируемый слой спектр в области скачка фотопоглощения является равномерным.

Использование отношения (4.4) при численном решении уравнения свертки позволяет исключить ошибки, связанные с неоднозначностью экстраполяции полинома, описывающего зашумленную функцию  $S(E)$  в области скачков фотопоглощения, и поэтому более точно определить величину скачка фотопоглощения элемента примеси и ее концентрацию. Предложенная процедура является по существу итерационной, и, следовательно, степень повышения точности зависит от количества итераций.

#### 4.1.3. Результаты измерений

На рис. 4.4, а, б показаны данные экспериментальных измерений спектров пропускания в области К-скачка фотопоглощения Fe и L<sub>1</sub>-скачка W, а также результаты математической обработки по изложенной выше схеме. При используемой в эксперименте площади сечения зондирующего пучка 0.45 мм<sup>2</sup>, измеренные по скачку фотопоглощения массы Fe и W в просвечиваемом объеме образцов равны соответственно 14 и 8.8 мг. Измеренная и расчетная массы Fe в тест- объекте совпадают в пределах 3%. Если в образце Ве распределение примеси W равномерно, то ее относительное молярное содержание составляет 23 ppm.

#### 4.1.4. Заключение к §4.1

Предлагаемый подход к преобразованию спектра в методе РССФ носит достаточно общий характер и может быть использован при работе как с обычными лабораторными источниками с электронным облучением мишени, так и с синхронными источниками и источниками на основе эффекта обратного

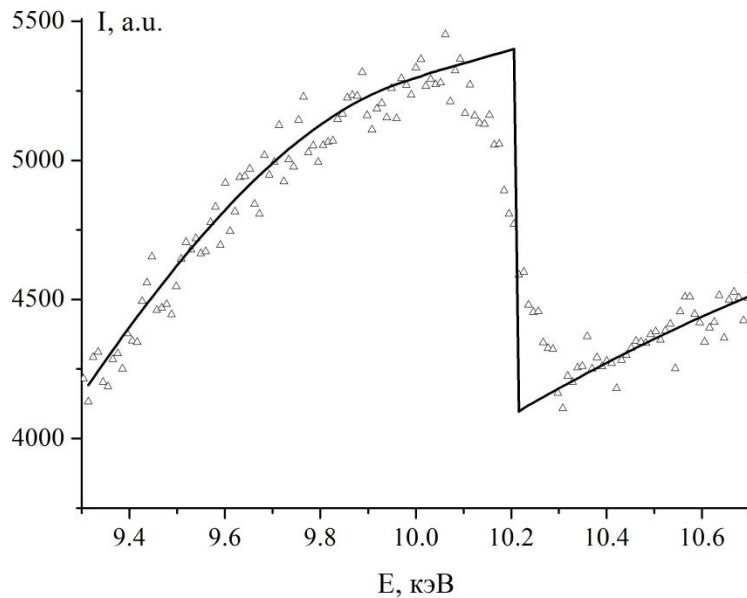
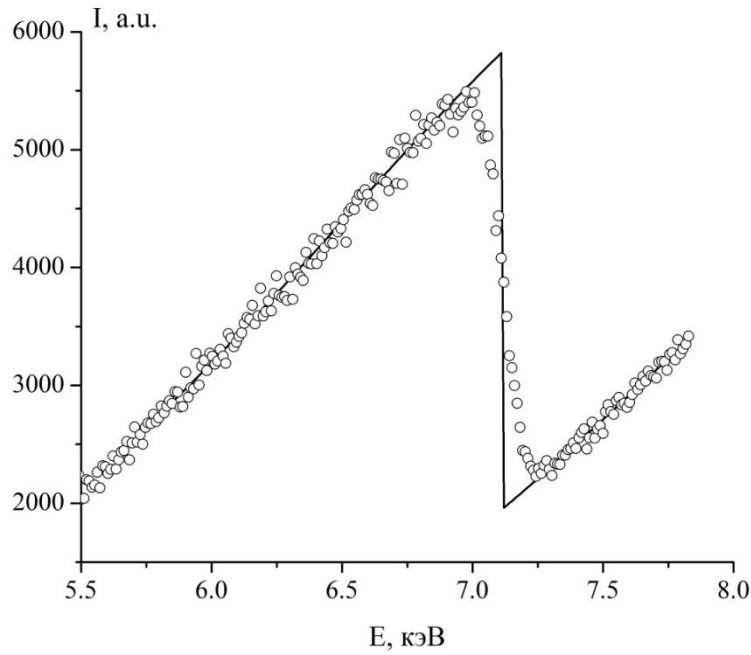


Рис. 4.4 а) - Экспериментальный (кружки) и расчетный (непрерывная линия) спектры поглощения соли  $FeCl_3$  области  $K$ -скачка фотопоглощения  $F$   
 б) - Экспериментальный (треугольники) и расчетный (непрерывная линия) спектры поглощения пластины  $Be$  в области  $L_1$ -скачка фотопоглощения примеси  $W$ .

комптоновского рассеяния [89]. Поскольку указанные источники работают в импульсном режиме, то регистрация спектра в этом случае должна осуществляться либо с использованием дисперсионной призмной оптики [28], либо изогнутых монохроматоров с координатно-чувствительными детекторами.

## **§4.2. Применение широкополосного монохроматора для метода рентгеновской спектрометрии скачков фотопоглощения**

К сожалению, метод, описанный в §4.1. является малоэффективным при резко неоднородном спектральном распределении в области скачка фотопоглощения. В этом случае возможны существенные ошибки в определении относительного значения скачка фотопоглощения и, как следствие, в определении концентрации исследуемой примеси. В этом параграфе описывается энергодисперсионная схема, основанная на применении полосового рентгеновского фильтра на базе пленок высокоориентированного пиролитического графита и способ коррекции регистрируемого спектра в области скачка фотопоглощения, который позволяет решить вышеуказанную проблему.

### **4.2.1. Измерительная схема**

Экспериментальная схема была собрана на основе многофункционального рентгеновского рефлектометра ComlefleX-5(CDP Systems). На рис.4.5 а,б показано расположение элементов схемы для настройки и для проведения измерений и для проведения настройки. В качестве источника и приемников излучения использовались рентгеновская трубка (1) и сцинтилляционный (8) и полупроводниковый (11) детекторы, описанные в §4.1. Рентгеновский пучок, генерируемый рентгеновской трубкой после прохождения через систему коллимационных щелей (2, 3), попадает на абсорбционный алюминиевый фильтр (4), толщина которого подбирается в зависимости от интенсивности сигнала в рабочей области спектра. После этого пучок пропусклся через исследуемый образец (5) и попадал на пленку высокоориентированного пиролитического графита (6), которая является широкополосным монохроматором и выполняет роль полосового фильтра. Пучок, отраженный пленкой ВПГ регистрировался энергодисперсионным спектрометром (8). графита (6), которая является широкополосным монохроматором и выполняет роль полосового фильтра. Пучок, отраженный пленкой ВПГ регистрировался энергодисперсионным спектрометром (8)

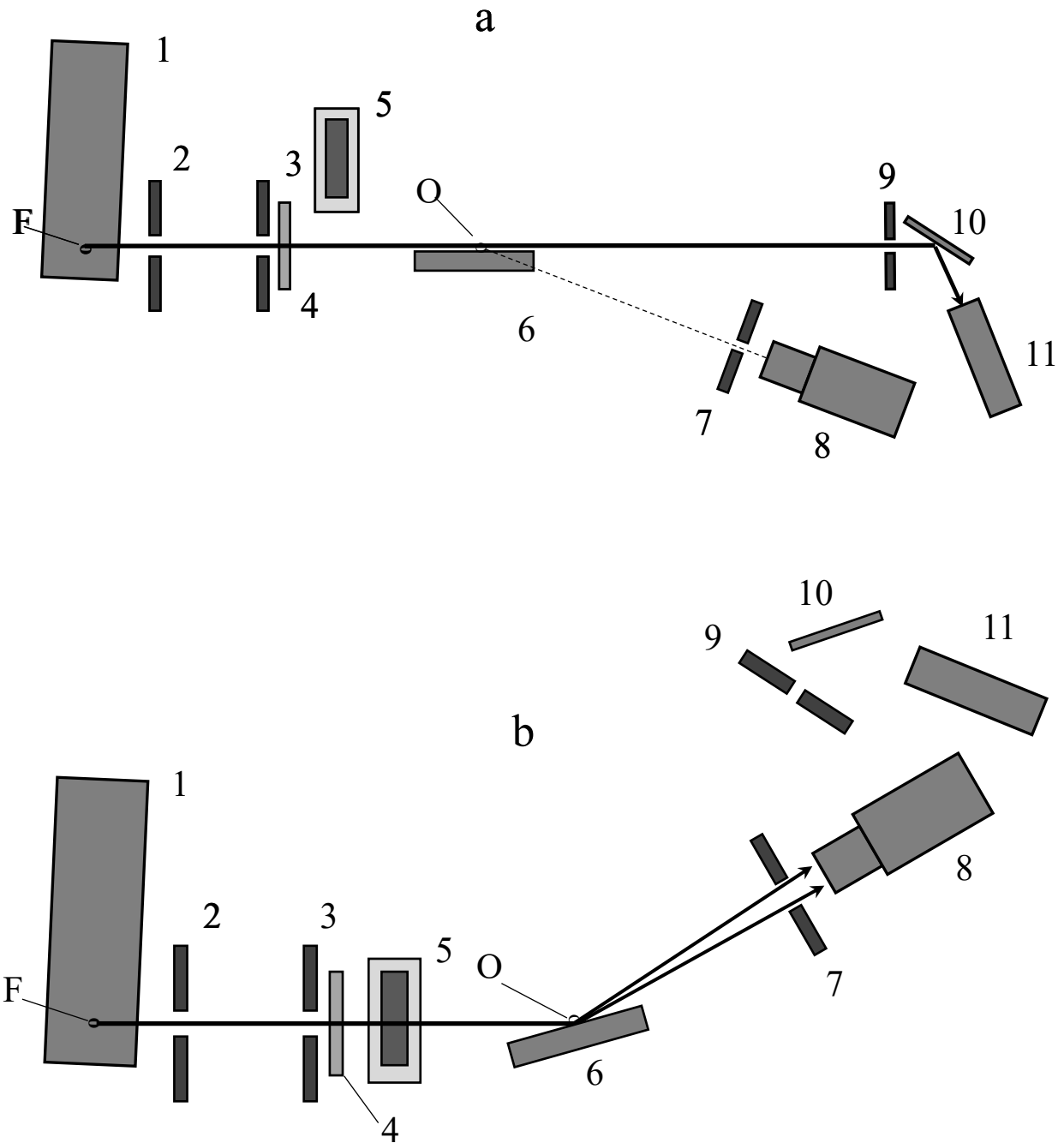


Рис. 4.5. Экспериментальная схема в положении настройки и тестирования (а); при измерении спектров поглощения (б). 1 – источник излучения, 2,3, 7,9 – щелевые диафрагмы, 4 – спектральный фильтр, 5 – кювета с образцом, 6 – широкополосный монохроматор (полосовой фильтр), 8 – полупроводниковый спектрометр, 10 – монохроматор, 11 – сцинтилляционный детектор.

В качестве объектов исследования были использованы образцы, содержащие примеси тяжелых металлов (Pb, Ag и Br): порошок окиси свинца и водные растворы бромида калия и сульфида серебра. Для проведения измерений, образцы

помещались в пластиковые кюветы длиной 9, 19 и 29 мм и толщиной стенок 0,25 мм. Порошок предварительно смешивался с парафиновой пастой в пропорциях ~ 1:20-1:10.

Угловые координаты первичного пучка и ориентация полосового фильтра определялись при помощи дополнительной комбинации приемная щель (7) – монохроматор (10) – сцинтилляционный детектор (11), настраивающихся на характеристические линии  $\text{CuK}_\alpha$  и  $\text{CuK}_\beta$ . Для измерения угловых координат использовался двухплатформенный гониометр с общей осью (O). Полосовой фильтр располагался на первой платформе гониометра, на второй платформе размещались элементы детектирующих систем (7, 8, 9, 10, 11). Приемная щель (9) находится на круге Роуланда, а приемная щель (7) – внутри круга Роуланда. Такое расположение элементов позволяло регулировать угловое положение полосового фильтра для выделения требуемого энергетического диапазона и определять параметры фильтра при заданном угловом положении. После серии тестирований различных пленок ВПГ на предмет однородности отражения по площади поверхности и углов мозаичности, для использования в качестве полосового фильтра была отобрана пленка ВПГ толщиной 0.71 мм и углом мозаичности  $\Delta\omega = 0.95^\circ$ .

#### 4.2.2. Проведение измерений

Рассмотрим, как происходит регистрация широкой спектральной полосы в экспериментальной схеме, показанной на рис.1.b. На мозаичный кристалл под углом  $\theta_B$  к поверхности падает жестко коллимированный рентгеновский пучок. Угол  $\theta_B$  при этом определяет, согласно условию Вульфа-Брэгга (1.3), для каких энергий происходит дифракционное отражение. Ширина же полосы дифракционного отражения первого порядка  $\Delta S_E$  в кэВ определяется выражением 3.1. Ширина регистрируемой полосы достигает максимального значения при условии, что весь поток, отраженный кристаллом, попадает в

приемное окно энергодисперсионного детектора. Для использованной в эксперименте пленки ВПГ с  $\Delta\omega = 0.95^\circ$ , в области 10 кэВ,  $\Delta S_E \sim 1$  кэВ.

Вид спектрального распределения, измеряемого спектрометром в такой схеме при фиксированном угле  $\theta_B$ , может быть описан произведением нескольких функций:

$$S_i(E) = P(E)T(E)T_0(E)H_i(E)G(E), \quad (4.5)$$

где  $P(E)$  – исходно спектральное распределение, генерируемое рентгеновской трубкой,  $T(E)$  – коэффициент пропускания исследуемой примеси в матрице образца,  $T_0(E)$  – коэффициент пропускания среды находящейся между анодом трубки и детектором (в том числе, выходного окна трубки, воздушного зазора, абсорбционных фильтров и матрицы исследуемого образца),  $H_i(E)$  – коэффициент отражения пленки ВПГ,  $G(E)$  – эффективность регистрации энергодисперсионного спектрометра. Также необходимо учитывать аппаратную функцию энергодисперсионного спектрометра  $A(E)$ . С ее учетом, регистрируемое спектральное распределение  $Q_i(E)$  задается уравнением свертки и имеет вид  $Q_i(E) = (S_i * A)(E)$ . В случае использования в процессе измерения спектра углового сканирования по углу  $\theta_B$ , с экспозицией  $t_i$  для каждого из  $M$  угловых положений, регистрируемый спектр принимает вид

$$S(E) = \sum_{i=1}^M Q_i(E)t_i. \quad (4.6)$$

Целью решения обратной задачи является реконструирование в области скачка фотопоглощения исследуемой примеси функции  $T(E)$ , которая описывает энергетическую зависимость коэффициента пропускания этой примеси. В общем случае это сводится также к восстановлению произведения других функций, входящих в выражение (4.5), что снижает точность решения, значительно более сложной задачей и не имеет практического значения. Это обуславливается тем, что функцию  $T(E)$  можно определять с точностью до множителя, поскольку для нахождения концентрации исследуемой примеси достаточно установить значение величины скачка фотопоглощения. В то же время, функции, входящие в



произведение (4.5) за исключением  $T(E)$ , являются гладкими и медленно меняющимися по сравнению с  $T(E)$  в области скачка фотопоглощения. Поэтому времена экспонирования  $t_i$  по сути являются весовыми коэффициентами, меняя которые можно добиться эффективное распределение спектра возбуждения близкое к равномерному. При этом в качестве стартового набора можно взять коэффициенты  $t_i$ , значения которых обратно пропорциональны значениям интегралов по энергии  $Q_i$ , либо провести дополнительное измерение спектра пропускания образца без полосового фильтра и взять набор значений  $t_i$  обратно пропорциональным значениям интенсивностей  $I(E_i)$ . Для корректного численного решения основной обратной задачи, достаточно получить спектральное распределение близкое к равномерному в энергетическом диапазоне  $\Delta E_S \sim 3-4$  кэВ, при этом количество угловых положений  $M$ , в которых проводятся измерения должно удовлетворять условию

$$M > \frac{\Delta E_S}{\Delta Q_i(E)/2'} \quad (4.7)$$

где  $\Delta Q_i(E)$  – полная ширина на полувысоте функции  $Q_i(E)$ , выделяемой полосовым фильтром при фиксированном  $\theta_B$ .

### 4.2.3 Результаты измерений

На рис. 4.6а показан спектр, регистрируемый при прохождении рентгеновского пучка через раствор, содержащий небольшое количество наночастиц  $Ag_2S$  без применения полосового фильтра. стрелками 1 и 2 обозначены соответственно положения пика флуоресценции  $AgK_{\alpha 1}$  (22.162 кэВ) и скачка фотопоглощения  $AgK_{ab}$  (25.517 кэВ). На рис 4.6.b показан спектр  $Q_i(E)$ , регистрируемый при угле  $\theta_B$ , соответствующем энергии 25.6 кэВ. На рис.4.6.c показано зарегистрированное спектральное распределение  $S(E)$ , полученное для  $M = 30$ , с шагами по  $\theta_B$ , соответствующими шагам  $\Delta E = 0.4$  кэВ по энергии и показан зарегистрированное спектральное распределение  $S(E)$ , полученное для  $M = 30$ , с шагами по  $\theta_B$ , соответствующими шагам  $\Delta E = 0.4$  кэВ по энергии и

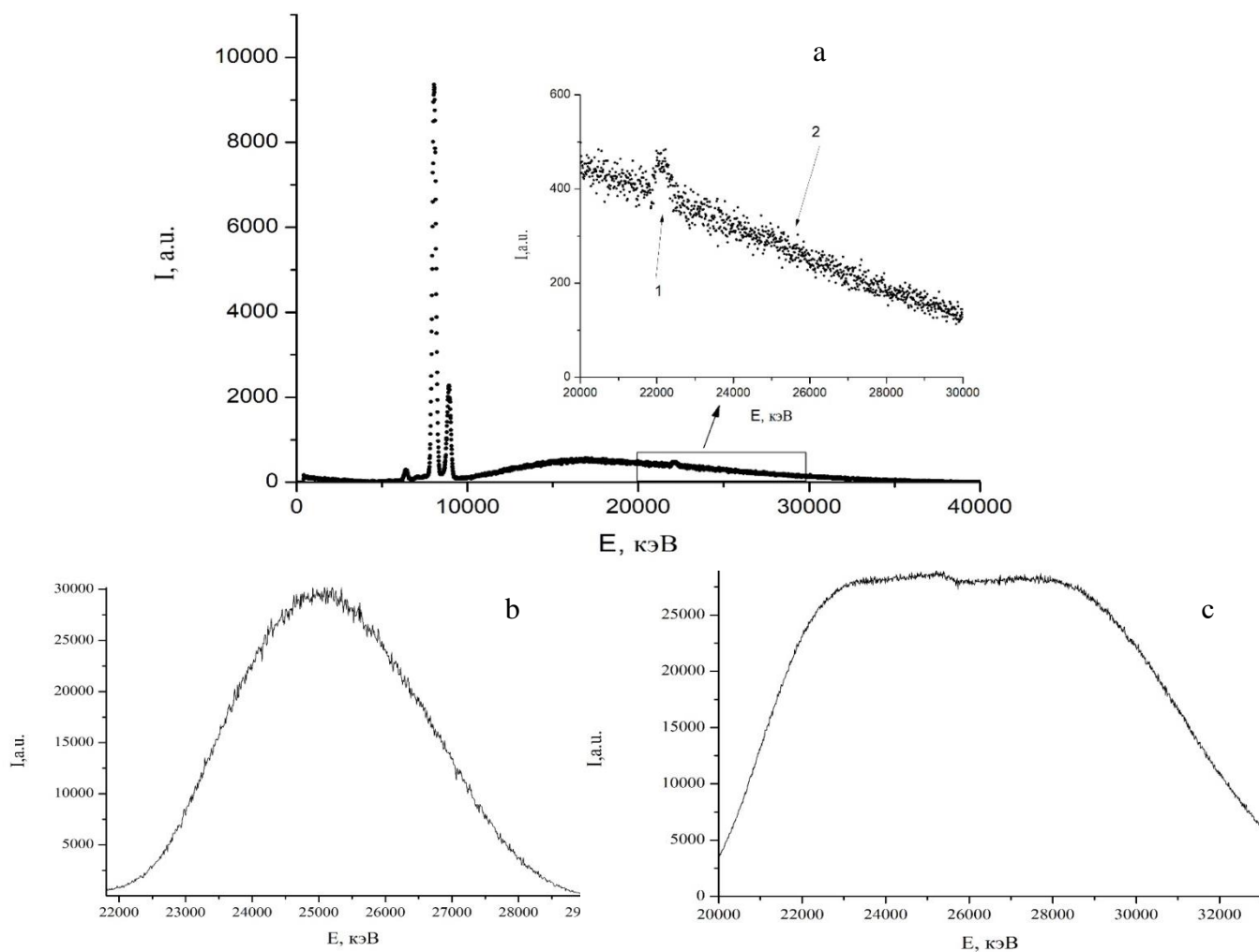


Рис. 4.6. Анализ спектра пропускания раствора, содержащего наночастиц  $\text{Ag}_2\text{S}$

а) Спектр пропускания, регистрируемый без полосового фильтра. б) Спектр, регистрируемый при статическом положении полосового фильтра. в) Спектр,

регистрируемый при угловом сканировании с переменным временем экспозиции.

коэффициентами  $t_i$ , величина которых обратно пропорциональна интенсивности  $I(E)$ , показанной на рис.4.6.а. Результат деконволюции с учетом величины скачка и условия (4.4) показан на рис. 4.7. Абсолютная масса серебра, находящаяся в пучке сечением  $1 \text{ мм}^2$  и кювете длиной 9 мм составляет 8 мкг.

На рис. 4.8.а приведен спектр, зарегистрированный для образца  $\text{PbO}$  в органической матрице, при диапазоне сканирования  $\theta_B$  от  $7,0^\circ$  до  $9,7^\circ$ . Ширина регистрируемого спектрального участка с центром на Энергии соответствующей  $\text{Pb } L_{\text{IIIab}}$  ( $13.044 \text{ кэВ}$ ) на уровне  $0,1 * I_{\text{max}}$  составляет  $4,35 \text{ кэВ}$ . Абсолютная масса  $\text{Pb}$ , попадающего в пучок сечением  $1 \text{ мм}^2$  составляет 60 мкг. На рис. 4.8.б и в приведены

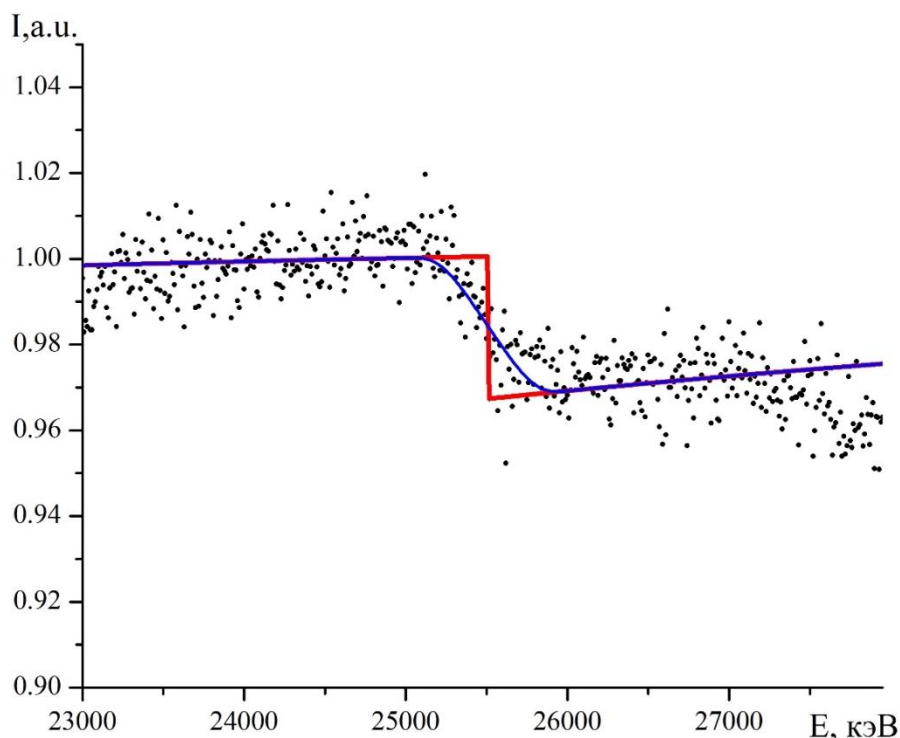


Рис. 4.7. Анализ спектра пропускания раствора, содержащего наночастиц Ag<sub>2</sub>S. 1- экспериментальные данные. 2 – реконструированный скачок фотопоглощения, 3- аппроксимация экспериментальной кривой

спектры пропускания еще одного водного раствора, содержащего наночастицы Ag<sub>2</sub>S и образца, содержащего KBr в области К-скачков серебра и брома, соответственно. Абсолютные массы серебра и брома, попадающие в пучок сечением 1мм<sup>2</sup> составляют 30 и 18 мкг, соответственно.

#### 4.2.4 Заключение к §4.2

Результаты представленные в этом параграфе подтверждают, что описанная измерительная схема обладает рядом преимуществ. Благодаря осуществлению спектральной селекции со спектрометра снимается избыточная загрузка широкой частью непрерывного спектра в тех диапазонах, где не содержится полезной информации. Таким образом, достигается высокая скорость счета данных в рабочей области спектра. Также, благодаря возможностям варьировать геометрические параметры измерительной схемы, подбирать мозаичные кристаллы с разными углами мозаичности  $\Delta\omega$ , изменять режимы углового сканирования, создается возможность управлять параметрами рабочей полосы в

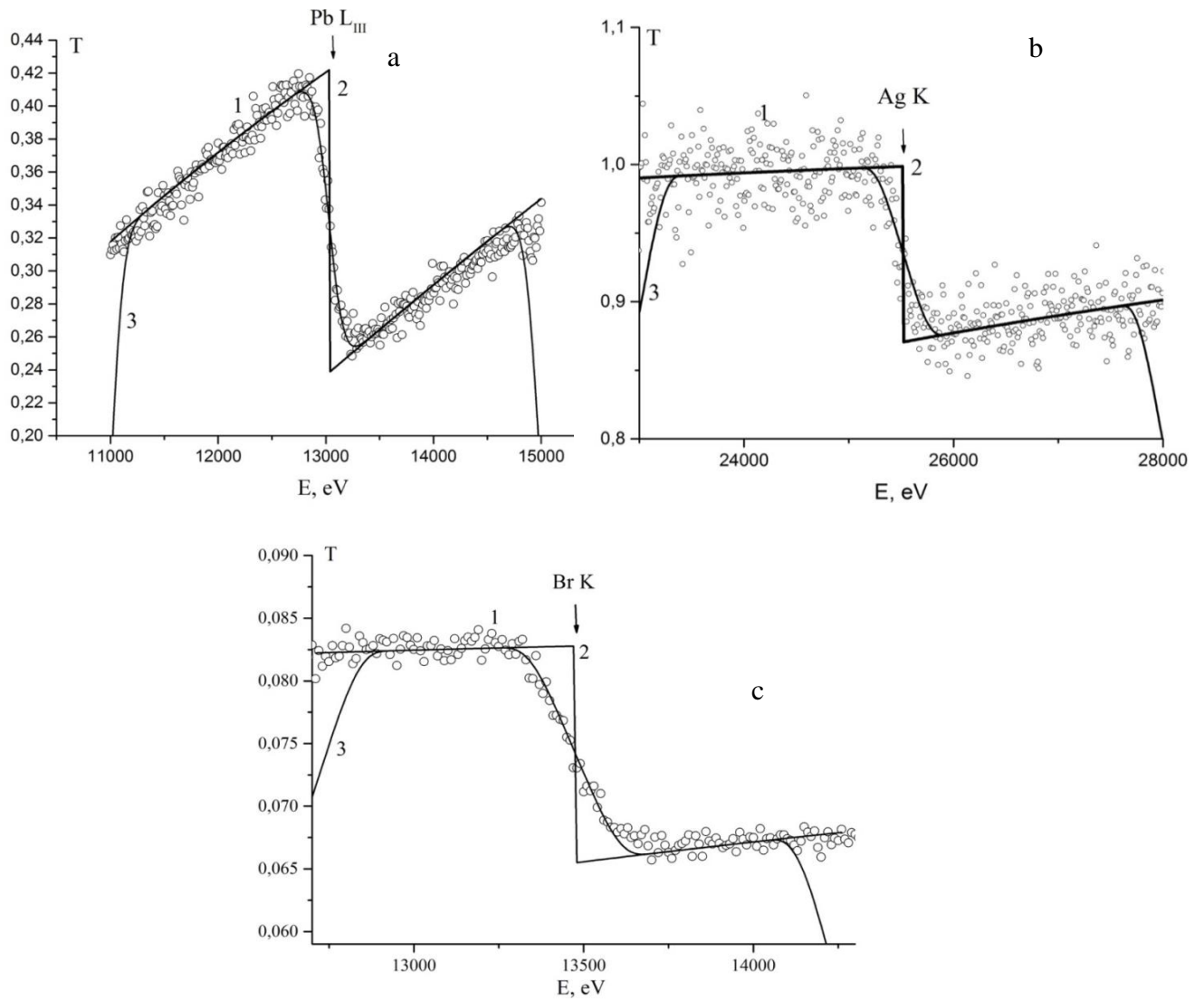


Рис. 4.8. Спектры пропускания а) Образца с примесью PbO при угловом сканировании в диапазоне углов  $\theta=7,0^\circ\div 9,7^\circ$  в области LIII-скачка поглощения Pb. б) Образца с примесью Ag при угловом сканировании в диапазоне углов  $\theta=3,1^\circ\div 5,1^\circ$  в области K-скачка поглощения. в) Образца с примесью KBr при угловом сканировании в диапазоне углов  $\theta=7,05^\circ\div 8,9^\circ$  в области K-скачка поглощения Br. 1 – экспериментальные данные, 2 – реконструированные скачки поглощения, 3 – аппроксимации экспериментальных кривых.

широком диапазоне. Также, стоит отметить, что данные, получаемые методами, описанными в §4.2 и §4.1 обладают высокой степенью достоверности, поскольку рассчитываются исходя из табулированных данных, известных с высокой степенью точности, а также не зависят от наличия неоднородностей в распределении исследуемой примеси вдоль рентгеновского пучка

### **§4.3. Выводы**

1. Применение фильтра высоких энергий на основе рентгеновских зеркал с многократным отражением позволяет оптимизировать регистрируемый спектр в области измеряемого скачка фотопоглощения
2. Использование полосового фильтра на основе мозаичных кристаллов, в частности, на основе ВПГ с использованием углового сканирования с переменным шагом и экспозицией позволяет управлять регистрируемым спектральным распределением, добиваясь оптимальных условий для регистрации скачков фотопоглощения.

## Заключение

### Основные результаты работы:

1. Разработана энергодисперсионная рефлектометрическая схема на базе призмной оптики, позволяющая получать интерференционную картину в широком диапазоне изменения модуля вектора рассеяния  $q$  без углового сканирования с предельным разрешением порядка 10-50 эВ. С помощью разработанной призмной рентгеновской оптики на синхротронном канале ESRF исследовано отражение полихроматического рентгеновского излучения от тонкопленочных наноструктур в диапазоне энергий 6 - 20 кэВ. Обоснована возможность проведения такого анализа с временным разрешением порядка длительности рентгеновского импульса, что может быть применено для изучения ультрабыстрых процессов в слоистых наноструктурах при интенсивном внешнем воздействии импульсами лазерного излучения или заряженных частиц.

2. Обнаружено, что геометрические отклонения параболического типа профиля преломляющей грани призмы от плоскости приводят к интерференционной картине, которая по структуре осцилляций аналогична краевому дифракционному эффекту. Высокая чувствительность к фазовым возмущениям обеспечивает возможность использования этого эффекта для анализа фазовых возмущений волнового фронта на участке с характерным размером  $\sim 1$  мкм.

3. На базе пленочных и объемных монохроматоров из высокоориентированного пиролитического графита с углом мозаичности  $0,4 - 0,8^\circ$  созданы высокочувствительные энергодисперсионные схемы с полупроводниковым спектрометром для определения концентрации примесей по скачкам рентгеновского фотопоглощения. Оптимизация спектра в исследуемой полосе обеспечивается путем последовательных отражений прошедшего через образец излучения от рентгеновских зеркал и изменения угла скольжения анализируемого пучка, либо путем выделения исследуемой области при помощи

статических, либо качающихся пленок высокоориентированного пиролитического графита. Представлены результаты измерения спектров поглощения в тестовых образцах, достигнута чувствительность порядка нескольких десятков ppm.

4. Показана возможность эффективной режекторной фильтрация непрерывного рентгеновского спектра возбуждения в области энергии излучения  $E \geq 8$  кэВ. Дифракционная экстинкция в высокоориентированном пиролитическом графите при дифракции от плоскостей (002) обеспечивает возможность ослабления спектральной плотности более чем на 20 дБ и режекции спектральной полосы шириной  $\sim 1$  кэВ. Снижение статистических флуктуаций фона упруго рассеянного излучения достигается при совмещении положений дна сформированной спектральной долины и анализируемой флуоресцентной линии. Предложенная схема режекторной фильтрации позволяет также подавлять интенсивные характеристические линии в первичном и рассеянном спектрах излучения.

5. С помощью мозаичного кристалла алмаза с ориентацией отражающих плоскостей (113) и коллимирующей поликапиллярной оптики на линии CuK $\alpha$  получены поляризованные монохроматические рентгеновские пучки с рекордной интенсивностью. При использовании компактного микрофокусного источника мощностью около 20 Вт это позволяет получить поток поляризованного излучения более, чем  $10^6$  фотон/с. При измерениях в плоскости поляризации спектров флуоресценции это обеспечивает снижение уровня рассеянного излучения до 19 дБ.

### **Благодарности**

Автор выражает огромную благодарность научному руководителю Турьянскому Александру Георгиевичу, сотрудникам Лаборатории “Рентгеновские методы диагностики наноструктур” ФИАН Сенкову Вячеславу Марковичу и Пиршину Игорю Владимировичу, заместителю директора ФИАН Савинову Сергею Юрьевичу, руководителю канала ID10 Синхротрона ESRF Коновалову

Олегу Вениаминовичу за всестороннюю поддержку и помощь, оказанные в процессе проведения описанных работ.

### Список литературы

1. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. *Теория рассеяния рентгеновских лучей* — Москва: Изд-во Моск ун-та, 1978.
2. Джеймс Р. *Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей* — Москва: ИИЛ, 572 с., 1950.
3. Chantler C.T. *Detailed tabulation of atomic form factors, photoelectric absorption and scattering cross section, and mass attenuation coefficients in the vicinity of absorption edges in the soft X-ray ( $Z= 30-36$ ,  $Z= 60-89$ ,  $E= 0.1$  keV–10 keV), addressing convergence issue* // J. Phys. Chem. Ref. Data — V.29.—№ 4. — 2000. — pp. 597-1056.
4. Stoev K., Sakurai K. *Recent theoretical models in grazing incidence X-ray reflectometry* // The Rigaku journal. — V.14.— № 2. — 1997. — pp. 22-37.
5. Блохин М.А. *Физика рентгеновских лучей* — Москва: ГИТТЛ, 518 с., 1957.
6. B. L. Henke, E.M. Gullikson, J.C. Davis *X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at  $E= 50-30,000$  eV,  $Z= 1-92$ .* // At. Data Nucl. Data Tables. — V.54. —№ 2. — 1993. — pp. 181-342.
7. <http://Physics.nist.gov/PhysRefData>
8. Deslattes R.D. *X-RAY MONOCHROMATORS AND RESONATORS FROM SINGLE CRYSTALS* // Appl. Phys. Lett. — V.12— № 4. — 1968. — с. 133-135.
9. Montel M. *Reflection and Focusing of X-rays by Mirrors* —Diss Thesis, 1958.
10. Michaelsen C., Ricardo P., Anders D., Schuster M., Schilling J., Göbel H. *Improved graded multilayer mirrors for XRD applications* // Adv. X-ray Anal. — V.42. — 2000. — p. 308-320.



11. Freund. A.K. *Mosaic crystal monochromators for synchrotron radiation instrumentation* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A: — V.266, —№ 1-3. — 1988. — pp. 461-466.
12. Grigorieva I.G., Antonov A.A. *HOPG as powerful x-ray optics* // X-Ray Spectrom. — Т. 32. — №1. — 2003. — pp. 64-68.
13. Turiyanskii A.G., Pirshin I.V. *Dispersion characteristics of film X-ray monochromators made of pyrolytic graphite* // Instrum. Exp. Tech.— V.54. —№ 4. — 2011. — pp. 558-563.
14. Legall H., Stiel H, et al *An efficient X-ray spectrometer based on thin mosaic crystal films and its application in various fields of X-ray spectroscopy* // J. Appl. Crystallogr. — V.42. —№ 4. — 2009. — pp. 572-579.
15. Yuan X.H., Carroll D.C. *Spatially resolved X-ray spectroscopy using a flat HOPG crystal* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A: — V.653. — № 1. — 2011. — pp. 145-149.
16. Яминский О, Сеницына И. *Высокоориентированный пиролитический графит*. // Наноиндустрия. — Т.30. — Вып. 6. — 2011. — с. 32-33.
17. Ohler M., Sanchez del Rio M., Tuffanelli A., et al *X-ray topographic determination of the granular structure in a graphite mosaic crystal: a three-dimensional reconstruction* // J. Appl. Crystallogr. — V.33. — № 4. — 2000. — pp. 1023-1030.
18. Legall H., Stiel, H., Antonov, A., Grigorieva, I, et al *A new generation of x-ray optics based on pyrolytic graphite, in proceedings of FEL, Proc. FEL* // p.798. BESSY. — Berlin. Germany., 2006.
19. Турьянский А.Г. *Рентгеновская рефрактометрия и относительная рефлектометрия слоистых наноструктур*. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук — Москва: ФИАН, 2009.

20. Larsson A., Siegbahn M., Waller I. *Der experimentelle Nachweis der Brechung von Röntgenstrahlen* // *Naturwissenschaften*. — V.12.— № 52. — 1924. — pp. 1212-1213.
21. Flugge S. *Handbuch der Physik*, V. 18 — Verlag: Springer, 1968.
22. Davis B., Slack C.M. *Measurement of the refraction of X-rays in a prism by means of the double X-ray spectrometer* // *Phys. Rev.* — V.27. — № 2. — 1926. — p. 18.
23. Slack C. M. *The refraction of X-rays in prisms of various materials* // *Phys. Re.* — V.27. — №6. — 1926. — p. 691.
24. Борн М, Вольф Э. *Основы Оптики* — Москва : Изд-во Наука, 1973.
25. Виноградов А.В., Брытов И.А., Грудский А.Я., Коган М.Т., Кожевников И.В., Слемзин. В.А. *Зеркальная рентгеновская оптика* — Ленинград: Машиностроение, 1989.
26. Турьянский А.Г., Пиршин И.В., Хмельницкий Р.А., Гиппиус А.А. *Дисперсионные характеристики алмаза в жестком рентгеновском диапазоне длин волн* // *Физика твердого тела*. — Т.43., Вып. 4. — 2001. — с. 619-626.
27. Турьянский А.Г., Пиршин И.В., Хмельницкий Р.А., Гиппиус А.А. *Определение рентгеновского спектра по угловой дисперсии излучения в алмазной призме* // *Письма в ЖЭТФ*. — Т.73., Вып. 9. — 2001. — с. 517-520.
28. Турьянский А.Г. *Предельные характеристики призмного рентгеновского спектрометра* // *Приборы и техника эксперимента*. — 2009. №4 — с. 150-158.
29. Parratt L. G. *Surface studies of solids by total reflection of X-rays* // *Phys. Rev.* — V.95. — № 2. — 1954. — p. 359.
30. Stoev K., Sakurai K. *Recent theoretical models in grazing incidence X-ray reflectometry* // *The Rigaku Journal*. — V.14. — № 2. — 1997. — pp. 22-37.

31. Kozhevnikov I.V. *Physical analysis of the inverse problem of X-ray reflectometry* // Nucl. Instrum. Meth. V.508— №3 — 2003. —pp. 519-541.
32. Bowen D.K., Wormington M. *Characterization of materials by grazing-incidence Xray scattering* // Adv. X-ray Anal. — V.36. — 1993. — pp. 171-84.
33. Wormington M., Panaccione C., Matney K.M., Bowen D. K. *Characterization of structures from X-ray scattering data using genetic algorithms* // Phil. Trans. R. Soc. Lond. — V.357. — № 1761— 1999— p. 2827-2847.
34. Бушуев В.А, Ломов А.А., Сутырин А.Г. *Восстановление профиля плотности приповерхностного слоя в методе рентгеновской рефлектометрии* // Кристаллография. — V.47— №4— 2002. —pp. 741-749.
35. Таннер Б.К. Боуэн. Д.К. *Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография* — СПб: Наука, 2002. —275 с.
36. Хейкер Д.М. *Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов* — Ленинград: Машиностроение, 1973. — 256 с .
37. Асадчиков В.Б, Андреев Е.Е., Виноградов А.В и др. *Исследование микрошероховатостей сверхгладких поверхностей методом рассеяния рентгеновского излучения* // Поверхность. — 1998. — с. 17-29.
38. *The New Siemens X-Ray Reflectometer. A Tool with Outstanding Capabilities* // Siemens Analytical Application. — March 1 1994.
39. Турьянский А.Г., Великов Л.В., Виноградов А.В., Пиршин И.В. *"Рентгеновский рефлектометр"* патент RU2129698C1, 1999-04-27.
40. Rossi V., Albertini V., Generosi A., Paci B., et al *Time-resolved energy dispersive X-ray reflectometry measurements on ruthenium phthalocyanine gas sensing films* // Appl. Phys. Lett. —V.82. — №22. — 2003. — pp. 3868-3870.

41. Windover D., Lu T.M., Lee S.L., et al *Energydispersive, X-ray reflectivity density measurements of porous SiO<sub>2</sub> xerogels* // Appl. Phys. Lett. — V.76. — № 2. — 2000. — pp. 158-60.
42. Nakajima T., Fukamachi T., Terasaki O., Hosoya S. *The detection of small differences in lattice constant at low temperature by an energy-dispersive X-ray diffractometer* // J. Appl. Cryst. — 1976. V.9—№4— pp. 286-290.
43. Kowarik S., Gerlach A., Leitenberger W., et al. *Energy-dispersive X-ray reflectivity and GID for real-time growth studies of pentacene thin films* // Thin Solid Films. — V.515. —№ 12. — 2007. — pp. 5606-5610.
44. Padilla Alvarez R., Van Espen P., Estévez Alvarez J.R, *The advantages of using digital signal processing in polarized X-ray fluorescence analysis* // X-Ray Spectrom. — V.35., —№ 3. — 2006. — pp. 178-83.
45. Struder L., Lutz G, Lechner P, et al *Semiconductor detectors for (imaging) X-ray spectroscopy*. X-ray Spectrometry: Recent Technological Advances, Chapter 4.1 —: John Wiley & Sons, 2004.
- 46 Lechner P, Struder L. *Ionization statistics in silicon X-Ray detectors* // Nucl.Instrum. Meth. A. —V.354. —№2-3 — 1995. — pp. 464-74.
47. Koppel L.N., Uhrich C.E, Opsal J, "*Calibration and alignment of X-ray reflectometric system*" USpatent 6453006 G01N23/201, 2002.
48. Chihab J., Allain J., Naudon A., *Local thickness measurements using reflectivity of X-rays in the dispersive mode* // Journal de Physique IV. V.3—№ C8 1993. — pp. 467-470.
49. Voegeli W., Matsushita T., Arakawa E., et. al. *A method for measuring the specular X-ray reflectivity with millisecond time resolution* // J. Phys.: Conf. Ser. — IOP Publishing. — V.425. —№ 9. — 2013. — p. 092003.
50. Chamings J., Ahmed S., Sweeney S.J., et al *Lasers, optics, and optoelectronics* // Appl. Phys. Lett. — V.92. —№ 2. — 2008. — p. 022509.

51. Tolochko B.P., Kulipanov G.N., Mezentsev N.A., Mishnev S.I. “*Moving source*”: feasibility of diffraction experiment with nanosecond time resolution by the fast synchrotron radiation beam scanning // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A:— V.448. — №1-2. — 2000. — pp. 228-233.
52. Streubel R., Barcikowski S., Gökce, B. *Continuous multigram nanoparticle synthesis by high-power, high-repetition-rate ultrafast laser ablation in liquids* // Opt. Lett. — V.41. — № 7. — 2016. — pp. 1486-1489.
53. Wu C., Zhigilei L. V., *Microscopic mechanisms of laser spallation and ablation of metal targets from large-scale molecular dynamics simulations* // Appl. Phys. A. — V 114. — № 1. — 2014. — pp. 11-32.
54. Emma P., et al *First lasing of the LCLS X-ray FEL at 1.5 Å*. Proc. of the 2009 Part. Acc. Conf., Vancouver, pp. 3115-3119.
55. Schneidmiller E A., Yurkov M.V. Proc. of the FEL 2014 Conf. // *An Overview of the Radiation Properties of the European XFEL*. — Basel, Switzerland, 2014. — pp. 5-29.
56. Behrens C., Decker F.J., Ding Y, et al. *Few-femtosecond time-resolved measurements of X-ray free-electron lasers* // Nat. Commun. — №5. — 2014. — p. 3762.
57. Rehanek J., Milne C. J., Szlachetko J., et al. *A compact and versatile tender X-ray single-shot spectrometer for online XFEL diagnostics* // J. Synchrotron Radiat. — V.25. — № 1. — 2018. pp 16-19
58. Helml, W., Maier, A. R., Schweinberger, W., et al. *Measuring the temporal structure of few-femtosecond free-electron laser X-ray pulses directly in the time domain* // Nat. Photonics. — T8. — № 12. — 2014. —p. 950.
59. Nüske R., Jurgilaitis A., Enquist H., et. al. *Picosecond time-resolved x-ray reflectivity of a laser-heated amorphous carbon film* // Appl. Phys. Lett. — V.98. — №10— 2011 — p. 101909.

60. Под ред. Эрхардта Х. *Рентгено-флуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях.* — Москва : «Металлургия» , 1985.
61. Ревенко А.Г. *Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов* — Новосибирск : ВО «Наука», 1994.
62. <http://amptek.com/wp-content/uploads/2014/03/Amptek-Periodic-Table-K+L-Emission-Lines.pdf> //.
63. Shackley S. M. *An introduction to X-ray fluorescence (XRF) analysis in archaeology //X-ray fluorescence spectrometry (XRF) in geoarchaeology //* — New York: Springer, NY, 2011. — pp. 7-44.
64. Brower P. *Theory of XRF. Getting acquainted with the principles* —Panalytical B.V., 2010.
65. Kanngiesser B., Malzer W., Beckhoff B. *New broadband filtering device with rectangular efficiency shape based on x-ray focusing by strongly curved HOPG crystals / // /Hard X-Ray//Gamma-Ray and Neutron Optics, Sensors, and Applications. — International Society.—V. 2859. — 1996 – pp. 190-200.*
66. Jaklevic J.M., Goulding F.S. *XRF analysis-some sensitivity comparisons between charged-particle and photon excitation // /Nucl. Instrum. Methods. — V. 142. — № 1-2— 1977 — pp. 323-332.*
67. Luo L., Fan X. Zhan X. *Spatial XRF distribution characteristics associated with polarized EDXRF spectrometry // /X-Ray Spectrom. — V. 36. — № 4 — 2007. — pp. 275-278.*
68. Stohr J. *NEXAFS Spectroscopy* — Springer, 1992.
69. Bunker G. *Introduction to XAFS. A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy* —Cambridge University Press, 2010.
70. *The Hybrid K-Edge/XRF Analyzer.* Canberra datasheet., canberra.com, M3849 — 10/2008

71. Ottmar H., Eberle H., *The Hybrid K-Edge/K-XRF Densitometer: Principles Design–Performance* —Kernforschungszenrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, KfK 4590, feb 1991.

72. Pierson H.O. *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes; Properties, Processing and Applications* — New Jersey: Noyes Publications, 1993.

73. Новиков Н. В. *Физические свойства алмаза. Справочник.* —Наукова думка, 1987.

74. Ахманов С.А., Никитин С. Ю. *Физическая оптика.* — Москва: МГУ, М, 1998.

75. Михайлин В.В., Тернов И.М. *Синхротронное излучение* — Москва: Знание, 1988.

76. Antipov S., Baturin S., Jing C., et.al. *Experimental Demonstration of Energy-Chirp Compensation by a Tunable Dielectric-Based Structure* // Phys. Rev. Lett. — V112—№11 — 2012—p114801.

77. Glebov A. L., Mokhun O., Rapaport A. *Volume Bragg gratings as ultra-narrow and multiband optical filters* // Micro-Optics 2012. – International Society for Optics and Photonics. — V. 8428. — 2012. — p. 84280C.

78. Morris M.D. Walker III P.A. *Capillary isotachopheresis with fiber-optic Raman spectroscopic detection: Performance and application to ribonucleotides* // J. Chromatogr. A. — V. 805. — №. 1-2. — 1998. — pp. 269-275.

79. Rothberg L.J. Li H. *DNA sequence detection using selective fluorescence quenching of tagged oligonucleotide probes by gold nanoparticles* // Analytical chemistry. — V. 76. — № 18. — 2004. — pp. 5414-5417.

80. Nesterets Y I., Punegov V.I., Pirshin, I.V., Touryanski, A.G., Vinogradov A.V., Förster E., Podorov S.G.

*Application of the Statistical Dynamical Theory of X-Ray Diffraction to Calculation of the HOPG Echelon-Monochromator Parameters // Phys. Status Solidi A* — V. 179. — №. 2. — 2000. — pp. 311-317.

81. Миркин Л.И. *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов СССР* под ред. Я.С.Уманский — Москва: Гогсударственное издательство физико-математической литературы, 1961. — 545 с.

82. Guinier A. *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies.* — San Francisco: W.H. Freeman and company, 1963.

83. Arndt U.W., Creagh D.C., Deslattes R.D., et. al. // *Int. Tables Crystallogr.* — V.C., ch 4.2. — (2006). — pp. 191-258.

84. Bauer T., Gsell S., Schreck M., et al. *Growth of epitaxial diamond on silicon via iridium/SrTiO<sub>3</sub> buffer layers // Diamond Relat. Mater.* — V.14.— № 4. — 2005. — pp. 314-317.

85. Schreck M., Mayr M., Klein O., Fischer M. et al. *Multiple role of dislocations in the heteroepitaxial growth of diamond: A brief review. // Phys. Status Solidi A* — V.213. — № 8. — 2016. — pp 2028-2035.

86. Benenson R.E., Bai J., Gibson W.M., *Transmission of x-ray polarization through glass capillary fibers. // Review of scientific instruments.* — V74. — № 1. — 2003. — pp. 23-27.

87. Dyson N.A. *X-rays in Atomic and Nuclear Physics* — Longman, 1973.

88. Блохин М.А., Швейцер И.Г. *Рентгеноспектральный справочник* —: М.Наука, 1982.

89. Bessonov E.G., Vinogradov A.V., Tourianskii A.G. *Laser-electron x-ray source for medical applications // Instrum. Exp. Tech.* — 2002. —V.45—№5 — pp. 718-723.