

УДК 539.261:548.734.3

**МОДЕРНИЗИРОВАННАЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННАЯ
СТАНЦИЯ НА КАНАЛЕ № 2 ВЫВОДА СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
НАКОПИТЕЛЯ ЭЛЕКТРОНОВ ВЭПП-3****А.Н. Шмаков^{1,3,4}, Б.П. Толочко^{2,3}, Е.Н. Дементьев³, М.А. Шеромов³**¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: A.N.Shmakov@inp.nsk.su

²*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*³*Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия*⁴*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия**Статья поступила 20 декабря 2015 г.*

Проведена модернизация экспериментальной станции, смонтированной на канале № 2 вывода синхротронного излучения накопителя электронов ВЭПП-3 в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения и предназначенной для рентгенодифракционных исследований структуры и фазового состава функциональных материалов с высоким угловым разрешением и возможностью использования эффекта резонансного рассеяния. В рабочем режиме на станции используется плоский совершенный кристалл-анализатор Ge(111), расположенный перед детектором. Рентгенограммы могут быть получены в диапазоне энергий фотонов от 7 до 18 кэВ (диапазон длин волн $\sim 0,18 \div 0,07$ нм). Угловой диапазон регистрации рентгенограмм ограничен значением $2\theta = 140^\circ$. Работа выполнена на комплексе ВЭПП-3/ВЭПП-4.

DOI: 10.15372/JSC20160704

Ключевые слова: рентгеновская дифракция, синхротронное излучение, кристаллическая структура.**ВВЕДЕНИЕ**

Излучение, генерируемое релятивистскими заряженными частицами, движущимися по криволинейной траектории, — магнитотормозное или синхротронное излучение (СИ) — обладает рядом характерных особенностей, полезных с точки зрения использования его в исследовательских и технологических целях [1, 2]. Помимо высокой интенсивности СИ, обеспечивающей исследование динамических процессов, отмечают также уникальное спектрально-угловое распределение излучаемой мощности [3]. Основная часть излучения заключена в узком угловом интервале вблизи вектора мгновенного импульса заряженной частицы. При этом непрерывный гладкий спектр СИ из поворотного магнита простирается от вакуумного ультрафиолета до жесткой рентгеновской области. Такие свойства СИ позволяют получать экспериментальные дифракционные данные с высоким угловым разрешением и использовать резонансные эффекты на краях поглощения различных атомов.

Расходимость пучка СИ имеет порядок величины $\alpha \sim 1/\gamma$, где γ — релятивистский параметр, $\gamma = 1/\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} = E / mc^2$ [1]. Для накопителей — источников СИ энергия частиц E порядка

нескольких гигаэлектронвольт; соответственно, $\gamma \sim 10^4$, и расходимость $\alpha \sim 10^{-4}$, т.е. составляет десятые доли миллирадиана. Столь высокая естественная коллимация пучка СИ допускает выделение сравнительно простыми техническими средствами из широкого спектра СИ монохроматического излучения со степенью монохроматизации $\Delta E/E \sim 10^{-4}$. Сочетание высокой степени монохроматизации с малой расходимостью пучка СИ является предпосылкой для создания рентгеновских дифрактометров с малой шириной инструментальной функции.

В силу особенностей спектрального состава СИ рабочая энергия излучения в дифракционных экспериментах может варьироваться в широких пределах. При незначительном (100 эВ) изменении энергии излучения интенсивность дифракционных максимумов практически не меняется, поскольку не меняются факторы рассеяния содержащихся в образце атомов. Однако при приближении энергии излучения к энергии связи электронов в атомах определенного сорта, входящих в структуру, меняется фактор рассеяния этого сорта атомов, что, в свою очередь, неизбежно отражается на распределении дифрагированной интенсивности [4]. Дифракционный анализ становится чувствительным к элементному составу исследуемого образца и селективным по кристаллографическим позициям.

В настоящее время в мире насчитывается более 50 накопителей элементарных частиц — источников СИ, и практически во всех центрах СИ работают установки для исследования структуры материалов рентгенодифракционными методами с высоким угловым разрешением. В данной статье приведены описание и технические характеристики дифрактометра высокого разрешения, предназначенного для прецизионных рентгеноструктурных исследований поликристаллических материалов в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ) в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, г. Новосибирск.

ОПИСАНИЕ СТАНЦИИ "АНОМАЛЬНОЕ РАССЕЯНИЕ"

Установка для прецизионных дифракционных исследований поликристаллических материалов, смонтированная на канале № 2 вывода синхротронного излучения накопителя электронов ВЭПП-3М в СЦСТИ и включающая в себя систему коллимации, монохроматор, дифрактометр, радиационную защиту и систему автоматизации эксперимента, носит название «Станция "Аномальное рассеяние"». Общая схема станции представлена на рис. 1. Поскольку СИ в плоскости орбиты электронов (горизонтальной плоскости) имеет линейную поляризацию, плоскость дифракции выбирается вертикальной. Апертура входного пучка СИ формируется горизонтальными и вертикальными входными танталовыми щелями, имеющими размеры $\sim 0,1 \div 2,5$ и 5 мм соответственно. Расстояние от точки излучения до входных щелей станции ~ 10 м. Для монохроматизации первичного "белого" пучка СИ используется совершенный плоский кристалл Si с прорезью по рабочей плоскости 111. Такой кристалл обеспечивает получение монохроматического излучения в диапазоне длин волн от $\sim 0,07$ до $\sim 0,18$ нм со степенью монохро-

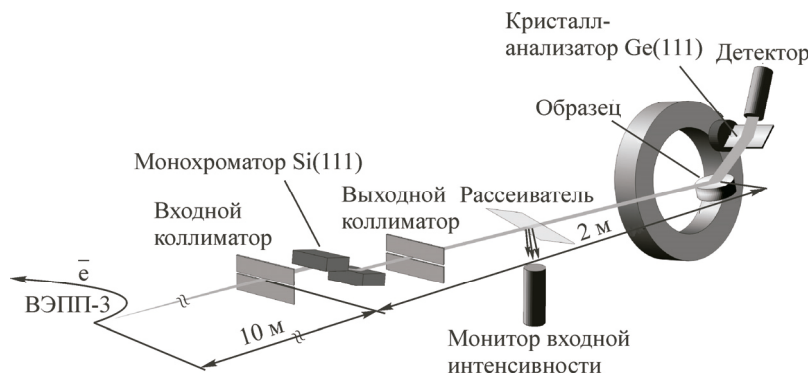


Рис. 1. Общая схема экспериментальной станции на канале № 2 вывода СИ накопителя электронов ВЭПП-3

матизации $\Delta\lambda/\lambda \sim (1-3) \cdot 10^{-4}$. За монохроматором установлена горизонтальная фоновая щель и танталовая ловушка прямого пучка, прошедшего сквозь кристалл. Мониторирование интенсивности входного монохроматического пучка осуществляется сцинтилляционным детектором "сцинтиллятор NaI(Tl)—фотоумножитель ФЭУ-130" по интенсивности излучения, рассеянного на тонком (1—10 мкм) рассеивателе из легкого металла, например, алюминия или бериллия. Детектор имеет амплитудное разрешение $\sim 40\%$ и работает в режиме счета импульсов. Типичное значение интенсивности в мониторе $(3-8) \cdot 10^4$ фотон/с в зависимости от тока в накопителе.

Кроме того, этот детектор используется при настройке монохроматора на нужную длину волны излучения. Для этого на место тонкого рассеивателя устанавливается фольга, содержащая элемент, край поглощения которого близок к требуемой длине волны, и регистрируется его спектр поглощения по флюоресценции. Затем, используя край поглощения как репер, производится настройка монохроматора на нужную длину волны. При этом ошибка не превышает $(1-5) \cdot 10^{-5}$ нм. Точное значение длины волны определяется далее по положению рефлексов стандарта в области больших углов $2\theta \sim 120^\circ$, и погрешность в определении λ снижается до $\sim 10^{-6}$ нм.

Дифрактометр, установленный на станции, создан на базе двух прецизионных гониометров производства фирмы Microcontrol, обеспечивающих независимое движение образца и детектора с минимальным шагом по углу $2\theta = 0,001^\circ$. Регистрация дифрагированного излучения осуществляется детектором, идентичным используемому для мониторинга входного пучка. Сигнал с детектора поступает на вход анализатора спектра, пороги дискриминации которого установлены так, чтобы исключить регистрацию излучения высших гармоник.

Управление станцией производится с помощью комплекса автоматизации на базе персонального компьютера. Система осуществляет контроль состояния станции и обеспечивает сбор данных в процессе эксперимента.

Непосредственно перед детектором установлен плоский совершенный кристалл Ge(111), ориентированный под углом Брэгга к направлению дифрагированного пучка и играющий роль узкой "приемной щели" [5, 6]. В такой конфигурации кристалл-анализатор обеспечивает высокое инструментальное разрешение дифрактометра — ширина рефлексов хорошо окристаллизованного стандарта $\Delta 2\theta \sim 0,01-0,03^\circ$ в большом диапазоне рабочих энергий излучения и углов дифракции 2θ . Кроме того, применение анализатора делает дифрактометр нечувствительным к таким ошибкам юстировки, как смещение образца от центра гониометра и нарушение соотношения $\theta-2\theta$, ведущим в лабораторных приборах к дефокусировке и, в конечном итоге, к уширению и смещению дифракционных линий. Работа кристалла-анализатора проиллюстрирована на рис. 2. Следует отметить, что конечная глубина проникновения излучения в образец (параметр h на рис. 2) не вносит искажения в профили рефлексов, что оказывается полезным при анализе структуры и фазового состава тонких приповерхностных слоев образца.

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИФРАКТОМЕТРА

Вопрос теоретического расчета инструментального разрешения порошковых дифрактометров рассматривался в подробностях многими авторами. Как известно, инструментальная функция рентгеновского дифрактометра представляет собой

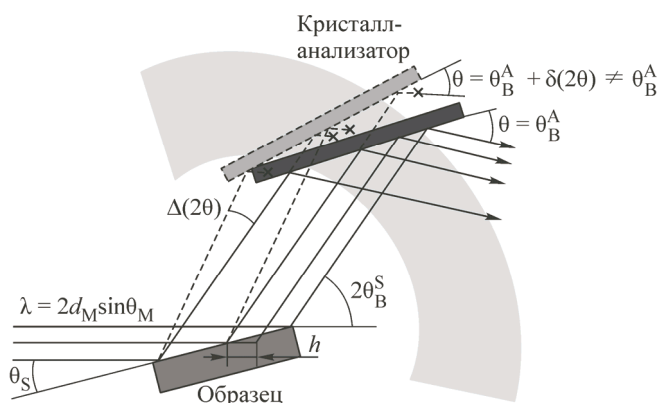


Рис. 2. Схема работы кристалла-анализатора. Здесь d_M и θ_M — межплоскостное расстояние и угол Брэгга монохроматора, определяющие рабочую длину волны; $2\theta_B^S$ — угол Брэгга рефлекса образца; $\Delta(2\theta)$ — отклонение плеча детектора от угла Брэгга

свертку углового и спектрального распределения излучения с функциями пропускания всех оптических элементов дифрактометра. Наиболее строгий подход к расчету инструментальной функции дифрактометра с совершенными кристаллами в качестве монохроматора и анализатора был осуществлен на основе динамической теории дифракции в работе [7]. В [8] получены выражения, численное интегрирование которых дает не только ширину инструментальной функции, но и форму ее профиля в каждом конкретном случае. Простые формулы для практических расчетов инструментальной функции можно найти в [9, 10]. В частности, аналитическое выражение для инструментального уширения рефлексов получают, предполагая, что каждая функция, входящая в свертку, является функцией Гаусса с соответствующей шириной.

Исходя именно из такого предположения, ширина инструментальной функции в зависимости от угла 2θ для конфигурации станции, изображенной на рис. 1, описывается формулой [10]:

$$\left(\Delta_{\text{инстр}}(2\theta)\right)^2 = \Delta_a^2 + \frac{1}{2} \left(2\sigma_{3,4} \frac{\text{tg}\theta}{\text{tg}\theta_M} - \frac{\text{tg}\theta_a}{\text{tg}\theta_M} \right)^2 \Delta_M^2 + \left(\sigma_{3,4} + 2\sigma_{3,4} \frac{\text{tg}\theta}{\text{tg}\theta_M} - \frac{\text{tg}\theta_a}{\text{tg}\theta_M} \right)^2 \alpha^2,$$

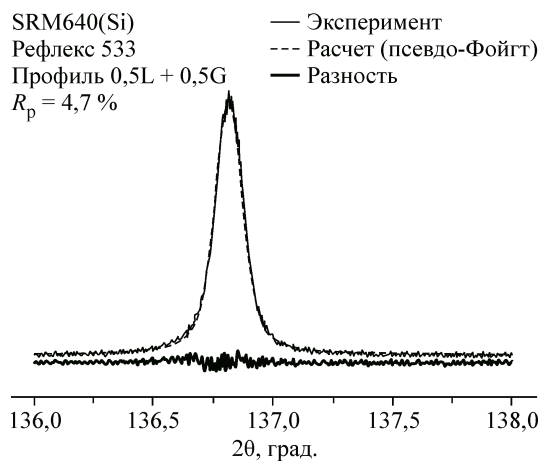
где Δ_a , Δ_M — ширина рефлексов анализатора и монохроматора соответственно; α — расходимость пучка СИ в вертикальной плоскости; θ_a , θ_M — углы Брэгга анализатора и монохроматора; $\sigma_{3,4} = \pm 1$ для конфигураций с параллельными и антипараллельными образцом и анализатором соответственно.

Величины Δ_a и Δ_M по сравнению с вертикальной расходимостью пучка СИ являются пренебрежимо малыми и не вносят заметного вклада в инструментальную функцию дифрактометра. Тогда выражение для инструментальной функции в конфигурации с антипараллельными образцу монохроматором и анализатором принимает вид:

$$\Delta_{\text{инстр}}(2\theta) = \alpha \cdot \left(1 + 2 \frac{\text{tg}\theta}{\text{tg}\theta_M} + \frac{\text{tg}\theta_a}{\text{tg}\theta_M} \right).$$

На рис. 3 представлен профиль рефлекса 533 стандартного образца кремния SRM640 [11]. Ширина рефлекса стандарта в области углов дифракции $\sim 140^\circ$ при длине волны $\lambda \sim 0,154$ нм составляет всего $\sim 0,15^\circ$. Такие ширины рефлексов, согласно критерию Релея, обеспечивают разрешение по межплоскостным расстояниям на уровне $\Delta d/d \sim 5 \cdot 10^{-4}$. Разумеется, это не очень высокое значение для разрешающей способности прибора, и если в образце присутствуют две фазы одинаковой структуры, но с разными параметрами ячейки, надежно их зафиксировать можно в случае, если различие параметров больше, чем $5 \cdot 10^{-4}$. Однако в случае, когда образец содержит одну фазу и ее параметр меняется в результате какого-либо воздействия (например, изменения химического состава), что вызовет сдвиг положения рефлексов, разрешение дифрактометра позволяет зарегистрировать величину сдвига $\leq 0,01^\circ$ и, следовательно, изменения параметра ячейки на уровне $\leq 5 \cdot 10^{-5}$. При этом, конечно, к образцу предъявляются повышенные требования — высокая степень совершенства структуры и большие области когерентного рассеяния, чтобы исключить уширение рефлексов вследствие наличия дефектов структуры и малого размера кристаллитов.

Существенный вклад в ширину рефлексов вносит расходимость дифрагированного пучка в плоскости, перпендикулярной плоскости дифракции (азимутальная расходимость). Особенно заметен этот вклад в малых углах дифракции. Зависимость уширения рефлексов вследствие азимутальной расходимости дифрагированного пучка от угла дифракции может быть описана выражением [10]:



Существенный вклад в ширину рефлексов вносит расходимость дифрагированного пучка в плоскости, перпендикулярной плоскости дифракции (азимутальная расходимость). Особенно заметен этот вклад в малых углах дифракции. Зависимость уширения рефлексов вследствие азимутальной расходимости дифрагированного пучка от угла дифракции может быть описана выражением [10]:

Рис. 3. Профиль рефлекса Si(533) и его аппроксимация функцией псевдо-Фойгта

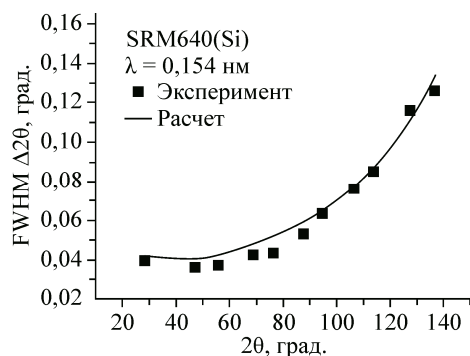


Рис. 4. Зависимость ширины рефлексов стандарта SRM640 от угла дифракции

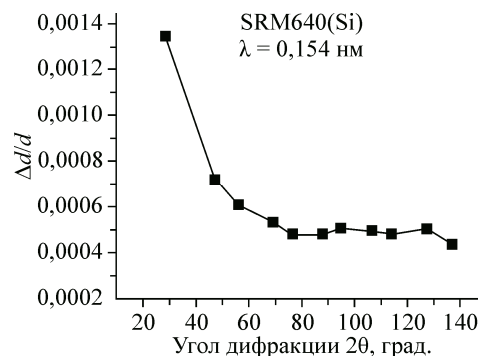


Рис. 5. Зависимость разрешения $\Delta d/d$ от угла дифракции

$$\Delta_H(2\theta) = (0,25\Phi)^2(\text{ctg}2\theta + \text{tg}\theta_a),$$

где Φ — азимутальная расходимость дифрагированного пучка. Предполагая, что форма этой функции также является гауссовой, вклад уширения, вызванного азимутальной расходимостью, в полную ширину дифракционных линий можно учесть по формуле:

$$(\Delta(2\theta))^2 = (\Delta_{\text{instr}}(2\theta))^2 + (\Delta_H(2\theta))^2.$$

Рис. 4 демонстрирует экспериментально полученную зависимость ширины дифракционных линий $\Delta 2\theta$ стандарта от угла дифракции и результаты расчета разрешающей способности прибора. Параметры, использованные при расчете: величина вертикальной расходимости пучка СИ $\alpha = 0,1$ мрад, азимутальная расходимость, определяемая как отношение горизонтального размера входного окна детектора к радиусу дифрактометра, $\Phi = 50$ мрад.

На рис. 5 представлена зависимость разрешающей способности $\Delta d/d$ дифрактометра от угла дифракции. Большие значения $\Delta d/d$ до 10^{-3} в малых и средних углах дифракции обусловлены уширением рефлексов вследствие азимутальной расходимости дифрагированного пучка. В больших углах разрешение дифрактометра практически не зависит от угла дифракции. Максимальный угол регистрации дифрагированной интенсивности ($2\theta = 140^\circ$) определяется конструкцией дифрактометра.

Как показала практика, инструментального разрешения, которым обладает дифрактометр станции "Аномальное рассеяние" на канале СИ № 2 в СЦСТИ, вполне достаточно для решения большинства задач. Едва ли не более ценными качествами дифрактометра являются практическое отсутствие инструментальных aberrаций и высокая точность получаемых с его применением экспериментальных данных.

На станции реализован ряд дифракционных методик, осуществление которых с использованием лабораторных дифрактометров чрезвычайно затруднительно, а в некоторых случаях принципиально невозможно:

- дифракция с высоким угловым разрешением [12];
- дифракция в скользящем падении (Grazing Incidence Diffraction) [13];
- малоугловая дифракция (дифракция на длиннопериодных структурах) [14, 15];
- получение функций радиального распределения электронной плотности [16, 17];
- дифракция с использованием эффекта резонансного рассеяния [18, 19].

Работа выполнена с использованием инфраструктуры ЦКП Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения на базе ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН.

Дифракционные измерения в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект N 14-50-00080).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулипанов Г.Н., Скринский А.Н. // Успехи физ. наук. – 1977. – **122**, № 7. – С. 369 – 418.
2. Зубавичус Я.В., Словохотов Ю.Л. // Успехи химии. – 2001. – **70**, № 5. – С. 429 – 463.
3. Джексон Д. Классическая электродинамика. – М.: Мир, 1965.
4. Hodeau J.-L., Favre-Nicolin V., Bos S., Renevier H., Lorenzo E., Berar J.-F. // Chem. Rev. – 2001. – **101**, N 6. – P. 1843 – 1868.
5. Cox D.E., Hastings J.B., Thomlinson W., Prewitt C.T. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. – 1983. – **208**, N 1-3. – P. 573 – 578.
6. Hastings J.B., Thomlinson W., Cox D.E. // J. Appl. Crystallogr. – 1984. – **17**, N 2. – P. 85 – 95.
7. Pynn R., Fujii Y., Shirane G. // Acta Crystallogr. A. – 1983. – **39**, N 1. – P. 38 – 46.
8. Wroblewski T. // Acta Crystallogr. A. – 1991. – **47**, N 5. – P. 571 – 577.
9. Sabine T.M. // J. Appl. Crystallogr. – 1987. – **20**, N 1. – P. 23 – 27.
10. Sabine T.M. // J. Appl. Crystallogr. – 1987. – **20**, N 3. – P. 173 – 178.
11. https://www-s.nist.gov/srmors/view_detail.cfm?srm=640D
12. Иванов М.Г., Шмаков А.Н., Подъячева О.Ю., Исмагилов З.Р. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**. – С. S52 – S57.
13. Smirnova T.P., Badalyan A.M., Borisov V.O., Yakovkina L.V., Kaichev V.V., Shmakov A.N., Nartova A.V., Rakhlin V.I., Fomina A.N. // High Energy Chemistry. – 2003. – **37**, Iss. 5. – P. 303 – 309.
14. Solovyov L.A., Kirik S.D., Shmakov A.N., Romannikov V.N. // Microporous Mesoporous Mater. – 2001. – **44-45**. – P. 17 – 23.
15. Романников В.Н., Кирик С.Д., Соловьев Л.А., Шмаков А.Н., Деревянкин А.Ю., Фенелонов В.Б., Холдеева О.А., Лапина О.Б., Паукитис Е.А. // Кинетика и катализ. – 2001. – **42**, № 6. – С. 359 – 368.
16. Moroz E.M., Pakharukova V.P., Shmakov A.N. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip. – 2009. – **603**, N 1-2. – P. 99 – 101.
17. Пахарукова В.П., Мороз Э.М., Зюзин Д.А. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 2. – С. 288 – 294.
18. Shmakov A.N., Moroz E.M., Chuvilin A.L. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip. – 1998. – **405**, N 2-3. – P. 470 – 472.
19. Poddyacheva O.Y., Ismagilov Z.R., Shalagina A.E., Ushakov V.A., Shmakov A.N., Tsybulya S.V., Kriventsov V.V., Ischenko A.V. // Carbon. – 2010. – **48**, N 10. – P. 2792 – 2801.