

15

Энергодисперсионная рентгеновская спектрометрия скачков фотопоглощения с фильтрацией спектра рентгеновскими зеркалами

© А.Г. Турьянский, С.С. Гижа, В.М. Сенков, С.К. Савельев

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва
Московский физико-технический институт (государственный университет), Московская область, Долгопрудный
Санкт-Петербургский государственный университет
E-mail: algeo-tour@yandex.ru

Поступило в Редакцию 14 ноября 2013 г.

Предложена высокочувствительная энергодисперсионная схема 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. Представлены результаты измерения спектров поглощения Fe и W в тестовых образцах и в пластине бериллия. Показана возможность численного решения задачи деконволюции путем сглаживания XAFS-осцилляций степенными функциями.

Рентгеновская спектрометрия скачков фотопоглощения (РССФ) в настоящее время в основном используется для анализа ближнего атомарного порядка (XAFS) и энергетической структуры (NEXAFS) в конденсированных средах [1,2]. 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 [3,4]. 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

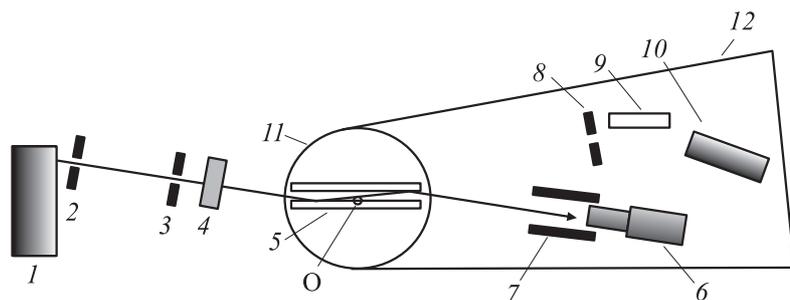


Рис. 1. Схема измерения рентгеновских спектров поглощения: 1 — источник излучения, 2, 3, 8 — щелевые диафрагмы, 4 — образец, 5 — рентгеновские зеркала, 6 — SDD-спектрометр, 7 — защитный кожух, 9 — кристалл-монохроматор, 10 — сцинтилляционный детектор, 11, 12 — поворотные платформы гониометра, О — ось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

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 [5].

В данной работе предложена экспериментальная схема, обеспечивающая эффективную фильтрацию спектра прошедшего через образец излучения, а также предложена процедура обработки данных, которая повышает точность измерений концентрации элементов примеси методом РССФ.

На рис. 1 показана спектрометрическая схема, собранная на платформе многофункционального рефлектометра CompleXRay (HEMC) в составе комплекса SynchrotronLIKE®. В качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка 1 с медным анодом, имеющая проекцию фокуса в измерительной плоскости $20\ \mu\text{m}$. Полупроводниковый рентгеновский спектрометр X-123 SDD (Amptek) 6 с кремниевым детектором дрейфового типа толщиной $500\ \mu\text{m}$ устанавливался на поворотной платформе 12-прецизионного гониометра. Энергетическое разрешение спектрометра на спектральной линии $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($8048\ \text{eV}$) составляло $143\ \text{eV}$. Зеркалами 5 являлись оптически полированные диски кремния диаметром $75\ \text{mm}$. 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 FeCl₃, осажденные на обеззолненные фильтры из 1%-го спиртового раствора.

Количество отражений m рентгеновского пучка в экспериментальной схеме на рис. 1 определяется величиной зазора между зеркалами и размером зеркал. Без учета инструментальной функции регистрируемый спектр $S(E)$, определяемый как отношение $dN(E)/dE$ (N — число рентгеновских фотонов), описывается произведением энергетических функций

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

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 θ_i . Поскольку энергетическое разрешение полупроводникового спектрометра в области энергий $E \sim 10$ keV составляет ~ 0.1 keV, то измеренный сигнал представляет собой свертку функций $(S * G)(E)$, где $S(E)$ — спектр, определяемый выражением (1), $G(E)$ — 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 множителя. Прямое определение функции $T(E)$ возможно, если произведение множителей $P(E)T_0(E)D(E)$ 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.

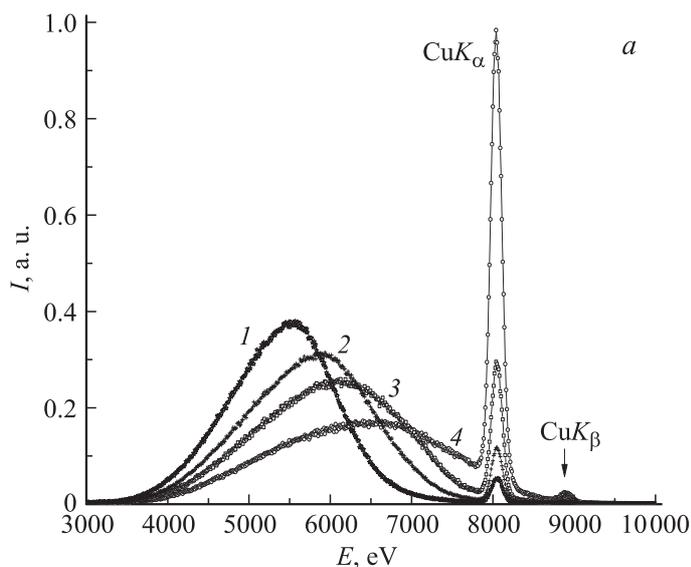


Рис. 2. *a* — нормированные экспериментальные спектры трубки, полученные при различных углах скольжения первичного пучка от двух кремниевых зеркал: 1 — $\theta = 0.27^\circ$, 2 — $\theta = 0.25^\circ$; 3 — $\theta = 0.24^\circ$; 4 — $\theta = 0.2^\circ$. *b* — расчетное спектральное распределение после прохождения первичного пучка через образец бериллия и отражения от кремниевого зеркала при различных значениях длины пути в образце L , угле скольжения θ и количестве отражения m : 1 — $L = 20$ mm, $\theta = 0.4^\circ$, $m = 1$; 2 — $L = 20$ mm, $\theta = 0.3^\circ$, $m = 2$; 3 — $L = 10$ mm, $\theta = 0.4^\circ$, $m = 2$.

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 θ_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. 1 осуществляется путем поворота зеркал и увеличения числа отражений путем изменения зазора между зеркалами и соответ-

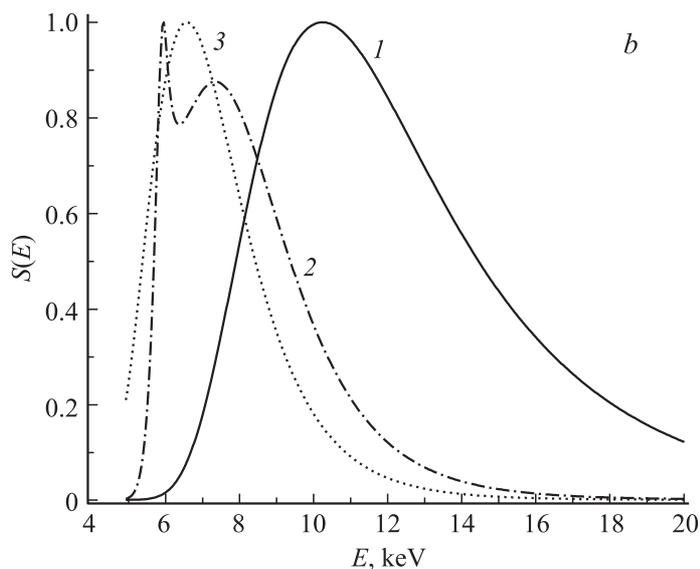


Рис. 2 (продолжение).

ственно числа отражений. На рис. 2, *a* показаны экспериментальные спектры, полученные при различных углах скольжения оси первичного пучка от зеркала Si с параметром шероховатости поверхности $\sigma = 0.4$ nm, на рис. 2, *b* — расчетные спектры пропускания через пластину Ве при однократном и двукратном отражении прошедшего через образец излучения от зеркал Si с параметром $\sigma = 0.5$ nm.

Полное сечение рентгеновского фотопоглощения в объекте смешанного состава является аддитивным параметром. Поэтому ослабление излучения распределенной в объеме примеси 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 [6]. Полупроводниковый спектрометр с энергетическим разрешением ΔE_s является сглаживающим спектральным фильтром.

В частности, при $E \sim 10 \text{ keV}$ обычно выполняется условие $\Delta E_s \geq 3T_e$, 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 μ меняется скачком от μ_0 до $k\mu_0$. Тогда для кривых $T(E)$ в областях $E < E_0$ и $E > E_0$ можем соответственно записать

$$T_1(E) = \exp \left[-\mu_0 \left(\frac{E_0}{E} \right)^{p_1} t \right], \quad T_2(E) = \exp \left[-k\mu_0 \left(\frac{E_0}{E} \right)^{p_2} t \right]. \quad (2)$$

В рассматриваемом случае примеси W функция $T(E)$ вблизи L_1 -скачка поглощения по табулированным данным [7] описывается степенной функцией с показателем степени $p = 2.50 - 2.55$. Выбирая для обеих ветвей $T(E)$ среднее значение p и дифференцируя (2), получаем

$$\begin{aligned} T_1'(E) &= \mu_0 t p \left(\frac{E_0^p}{E^{p+1}} \right) \exp \left[-\mu_0 \left(\frac{E_0}{E} \right)^p t \right], \\ T_2'(E) &= k\mu_0 t p \left(\frac{E_0^p}{E^{p+1}} \right) \exp \left[-k\mu_0 \left(\frac{E_0}{E} \right)^p t \right]. \end{aligned} \quad (3)$$

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

$$\frac{T_2'(E)}{T_1'(E)} = k \exp[-(k-1)\mu_0 t]. \quad (4)$$

Величина k определяется по табулированным данным для сечения фотопоглощения. Поэтому отношение (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) 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.

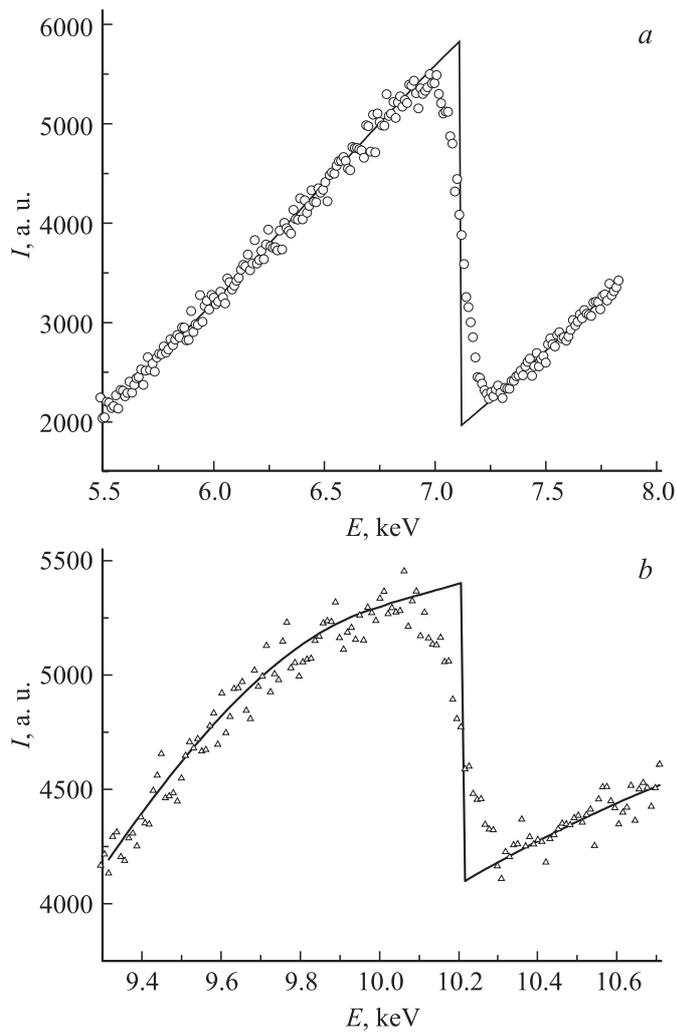


Рис. 3. *a* — экспериментальный (кружки) и расчетный (непрерывная линия) спектры пропускания слоя соли FeCl_3 области K -скачка фотопоглощения Fe. *b* — экспериментальный (треугольники) и расчетный (непрерывная линия) спектры пропускания пластины W в области L_1 -скачка фотопоглощения примеси W.

На рис. 3, *a, b* показаны данные экспериментальных измерений спектров пропускания в области *K*-скачка фотопоглощения Fe и *L*₁-скачка W, а также результаты математической обработки по изложенной выше схеме. При используемой в эксперименте площади сечения зондирующего пучка 0.45 mm² измеренные по скачку фотопоглощения массы Fe и W в просвечиваемом объеме образцов равны соответственно 14 и 8.8 μg. Измеренная и расчетная массы Fe в тест-объекте совпадают в пределах 3%. Если в образце Be распределение примеси W равномерно, то ее относительное молярное содержание составляет 23 ppm.

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 комптоновского рассеяния [8]. Поскольку указанные источники работают в импульсном режиме, то регистрация спектра в этом случае должна осуществляться либо с использованием дисперсионной призменной оптики [9], либо изогнутых монохроматоров с координатно-чувствительными детекторами [10].

Список литературы

- [1] *Bunker G.* Introduction to XAFS. A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. Cambridge University Press, 2010.
- [2] *Stöhr J.* NEXAFS Spectroscopy. Springer, 1992.
- [3] *Ottmar H., Eberle H.* The Hybrid K-Edge/K-XRF Densitometer: Principles–Design–Performance. 1991.
- [4] The Hybrid K-Edge/XRF Analyzer. Canberra datasheet.
- [5] *Турьянский А.Г., Гижса С.С., Сенков В.М.* // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 12. С. 71–78.
- [6] *Dyson N.A.* X-rays in Atomic and Nuclear Physics. Longman, 1973.
- [7] *Блохин М.А., Швейцер И.Г.* Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, 1982.
- [8] *Бессонов Е.Г., Виноградов А.В., Турьянский А.Г.* // ПТЭ. 2002. В. 5. С. 142–148.
- [9] *Турьянский А.Г.* // ПТЭ. 2009. В. 4. С. 150–158.
- [10] *Cezar J.C., Souza-Neto N.M., Piamonteze C.* et al. // J. Synchrotron Rad. 2010. V. 17. P. 93–102.