

УДК 539.22

## ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ EXAFS-СПЕКТРОМЕТР КУРЧАТОВСКОГО ИСТОЧНИКА СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2004 г. А. Н. Артемьев<sup>1</sup>, Н. А. Артемьев<sup>1</sup>, А. В. Забелин<sup>1</sup>, Б. Ф. Кириллов<sup>1</sup>, В. П. Колотушкин<sup>2</sup>, В. Г. Кон<sup>1</sup>, А. Г. Маевский<sup>1</sup>, К. Г. Потловский<sup>1</sup>, В. А. Резвов<sup>1</sup>, А. И. Шамов<sup>1</sup>, Л. И. Юдин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное учреждение российского научного центра “Курчатовский институт”, НТК КЦСИ, Москва, Россия

<sup>2</sup> Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов им. А.А. Бочвара, Москва, Россия

Поступила в редакцию 29.12.2003 г.

Дано описание флуоресцентного EXAFS-спектрометра, разработанного, изготовленного и апробированного на канале 6.2 большого накопительного кольца КЦСИ. Приводятся EXAFS-спектры сплавов на основе никеля и результаты их математической обработки.

### ВВЕДЕНИЕ

Рентгеновская спектроскопия в различных формах используется для получения информации об электронной и кристаллической структуре. EXAFS – аббревиатура английского названия метода исследования тонкой структуры края поглощения рентгеновского излучения в материале (extended X-ray absorption fine structure). EXAFS является широко применяемым мощным методом исследования твердых тел [1, 2]. Он позволяет определить расстояние от поглощающего атома до ближайшей координационной сферы – с точностью 0.001 нм, а до двух – четырех последующих с точностью 0.01 нм. Определяются амплитуда тепловых колебаний, тип окружающих атомов и координационные числа. Метод применим к моно и поликристаллам, аморфным веществам и даже к жидкостям. Исследуются также и разбавленные образцы с концентрацией элементов до 0.1%.

Методы экспериментального исследования EXAFS основаны на определении частотной зависимости поглощения рентгеновских лучей либо путем измерения линейного коэффициента поглощения в исследуемом образце, либо по выходу вторичных частиц (электронов, фотонов или ионов), возникающих при заполнении свободных внутренних электронных уровней, образующихся при фотопоглощении. Практически EXAFS-эксперименты ведутся только на источниках синхротронного излучения (СИ).

канале 6.2 поворотного магнита большого накопительного кольца Курчатовского Центра Синхротронного Излучения (КЦСИ) [3]. Это источник СИ второго поколения с энергией накопленных электронов до 2.5 ГэВ и током до  $I = 0.1$  А.

Спектрометр работает в режиме регистрации флуоресцентного излучения образца и состоит (рис. 1) из монитора положения пучка СИ, монохроматора, монитора интенсивности, кронштейна образцов и рабочего детектора. Блок-схема электроники спектрометра представлена на рис. 2. В верхней части рис. 2 представлена система стабилизации вертикального положения пучка СИ (без такой системы дрейф пучка СИ по вертикали достигает 1 мм, что исключает возможность получения разумных результатов), содержащая

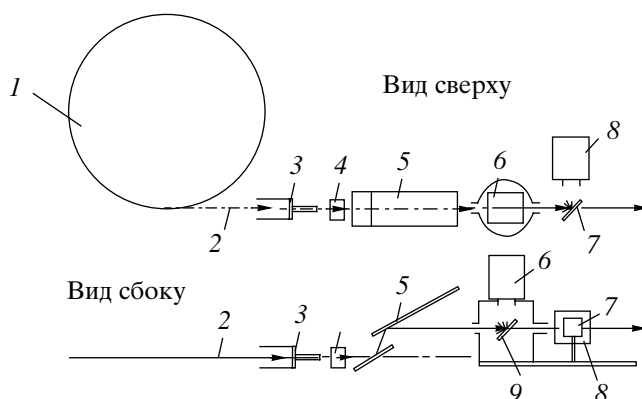


Рис. 1. Схема стенда EXAFS-спектрометра: 1 – накопитель, 2 – белый пучок СИ, 3 – Ве фольги канала СИ, 4 – монитор положения пучка, 5 – монохроматор, 6 – монитор интенсивности, 7 – образец, 8 – рабочий детектор, 9 – мониторный рассеиватель.

### СПЕКТРОМЕТР

Нами разработан, изготовлен, смонтирован на пучке СИ и отлажен спектрометр для измерения EXAFS-спектров. Спектрометр расположен на



Рис. 2. Блок-схема электроники стенда для исследования EXAFS-спектров.

люминофор, телекамеру, компьютер № 2. Люминофор расположен под углом  $45^\circ$  к оси пучка и регистрирует неиспользуемую часть пучка СИ. Изображение пучка наблюдается телекамерой, оцифровывается и вводится в компьютер с помощью коммерческой платы ввода изображений. Используется разработанный нами комплекс программ [4] (на рис. 3 показан соответствующий интерфейс). Компьютер № 2 (IBM Pentium-4) соединен цифровой обратной связью с системой управления накопителем. Эта обратная связь обеспечивает постоянство вертикального положения следа пучка СИ в точке наблюдения. При времени измерения положения пучка, равном 10 с, и токе пучка электронов в накопителе порядка нескольких миллиампер статистическая неопределенность этого положения составляет менее 10 мкм. Эта же величина поддерживается системой обратной связи.

Монохроматор представляет собой монокристалл Si с прорезанным каналом, поверхность которого параллельна отражающим атомным плоскостям (220). Практический энергетический диапазон монохроматора составляет 6–20 кэВ. Энергетическое разрешение монохроматора определяется расходимостью падающего пучка и с входной вертикальной щелью 1 мм составляет 2.4 эВ. Это разрешение близко к оптимальному для EXAFS-исследований. Ниже на блок-схеме электроники показана система движения монохроматора, состоящая из гониометрического модуля, пьезодвигателя, вращающего ротор этого модуля, и измерителя угла поворота – индуктосина. Дискретность отсчета

угла составляет одну угловую секунду. Этот прецизионный гониометрический модуль был нами разработан ранее [5].

Мониторный детектор регистрирует излучение, рассеянное тонким рассеивателем из органической пленки, расположенной непосредственно после монохроматора. Мониторирование монохроматизированного пучка позволяет учитывать снижение интенсивности за счет естественного уменьшения тока электронов в накопителе со временем (время жизни пучка) и узкие провалы в интенсивности, обусловленные многоволновыми процессами отражения рентгеновского излучения в монохроматоре. Рабочим и мониторным детекторами служат коммерческие счетчики БДС-10 – фотоумножители со сцинтилляторами. Таймер, счетчики, дифференциальные дискриминаторы – коммерческие блоки в стандарте САМАС. Контроллер связи компьютера №1 (IBM486) с САМАС разработан в РИЦ КИ. Разработан комплекс управляющих программ, обеспечивающих, в частности, полностью автоматическую работу спектрометра. Типичное время измерения одного спектра составляет 3 ч.

## ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБРАБОТКА

Ниже в качестве примеров работы спектрометра представлены EXAFS-спектры некоторых сплавов на основе никеля. Эти спектры представляют интерес в связи с предполагаемой возможностью тонких исследований методом EXAFS-механизмов упорядочения сплавов на основе Ni и

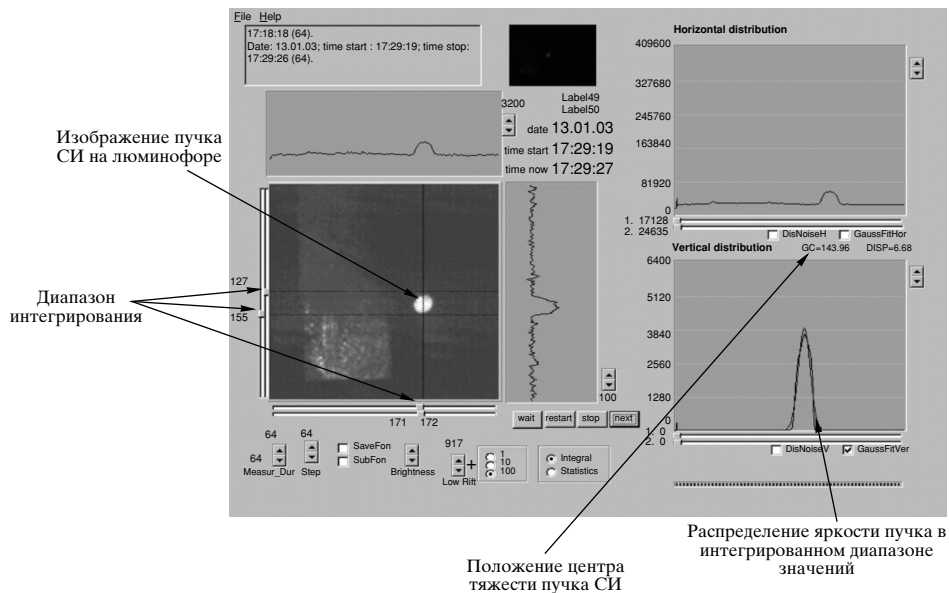


Рис. 3 Интерфейс программы мониторинга вертикального положения пучка СИ.

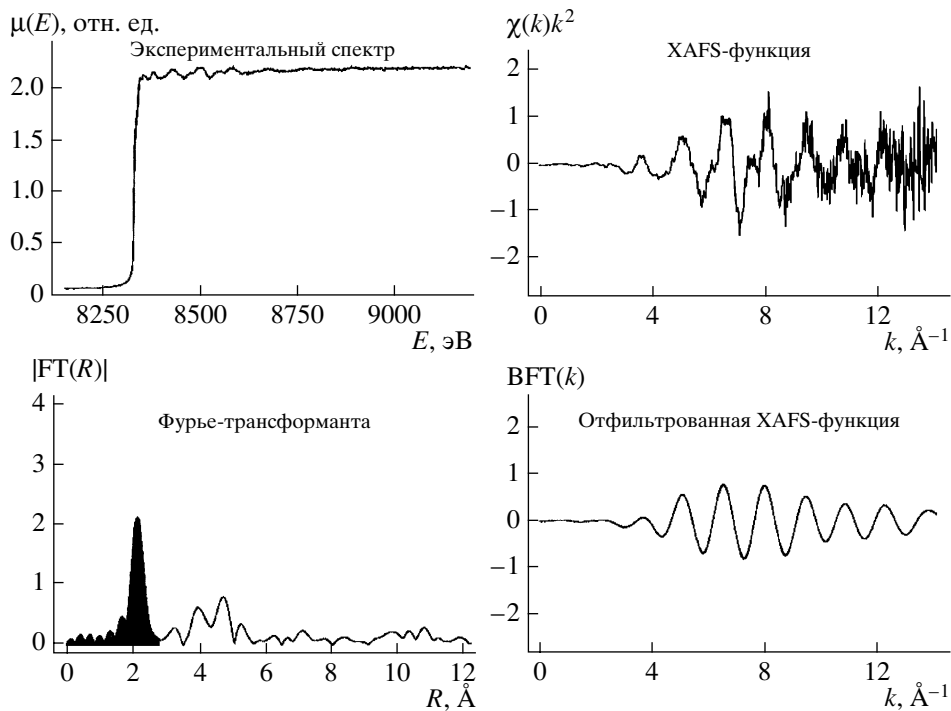


Рис. 4. EXAFS-спектр Ni и его математическая обработка.

Сг, используемых в ядерных энергетических установках. Ряд сплавов из указанного материала обладает высокой радиационной и коррозионной стойкостью.

Оригинальные экспериментальные спектры имеют около 5000 точек (шаг – две угловые секунды). Для достижения оптимального соотношения

разрешения и статистической погрешности в одной точке производилось усреднение соседних девяти точек. Эффективный коэффициент поглощения получен простым делением сигнала от флуоресцентного счетчика на сигнал от счетчика мониторинга интенсивности падающего пучка. Тонкие эффекты, связанные с геометрией рассеяния, не учитывались.

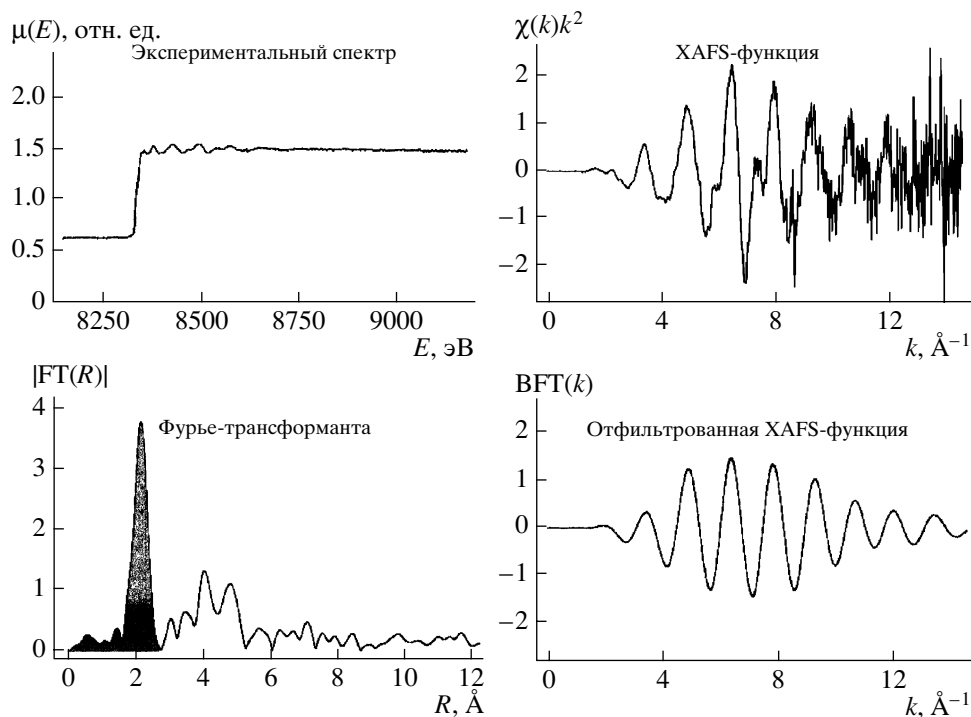


Рис. 5. EXAFS-спектр сплава на основе Ni, содержащего 41% Cr, 1% Mo, и его математическая обработка.

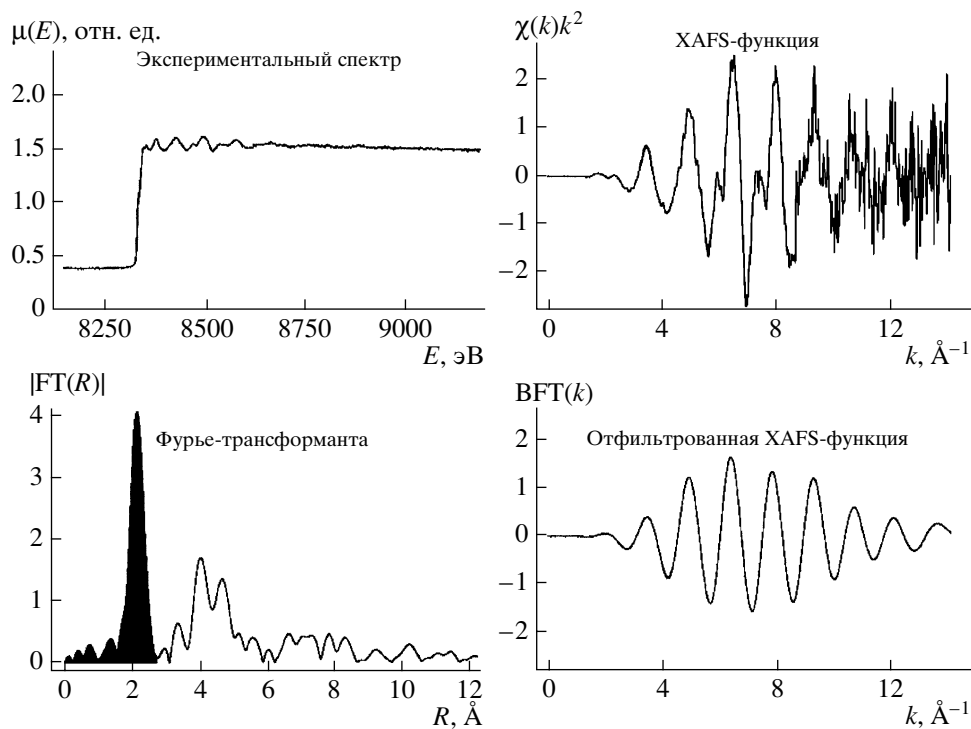


Рис. 6. EXAFS-спектр сплава на основе Ni, содержащего 32% Cr, 1.28% Mo, и его математическая обработка.

Экспериментальные результаты были предварительно обработаны с помощью программы VIPER, разработанной К. Клементевым [6]. Для вы-

деления одноатомного (среднего) коэффициента поглощения  $\mu_0$  использовался режим сплайн-интерполяции (один из трех возможных).

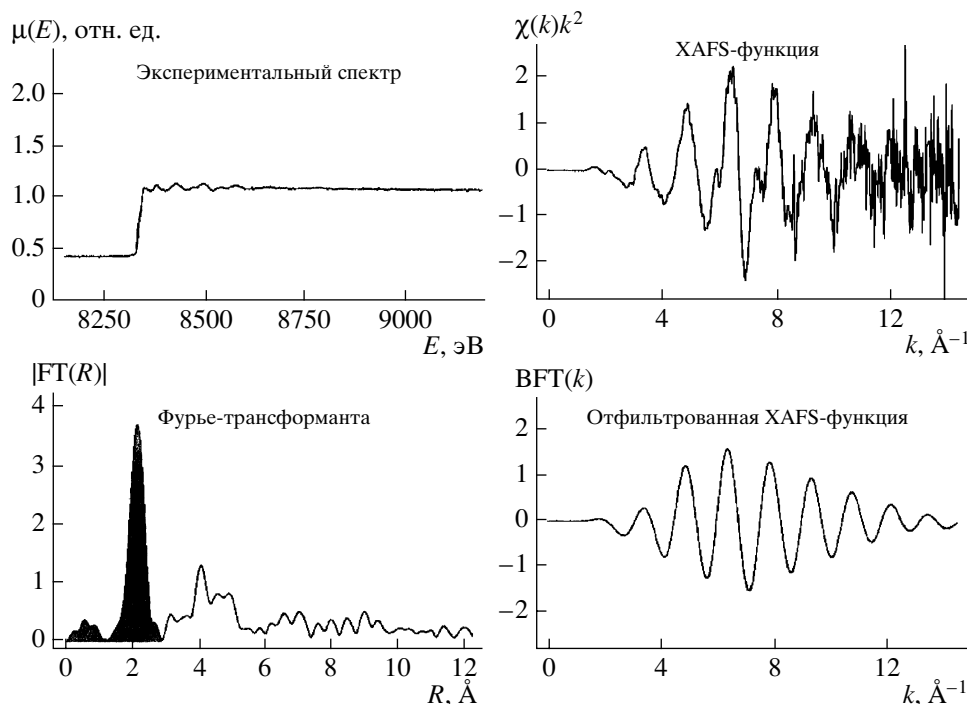


Рис. 7. EXAFS-спектр сплава на основе Ni, содержащего 44.5% Cr, 1.3% Mo, и его математическая обработка.

На рис. 4–7 представлены результаты измерений и последующей математической обработки. В левой верхней части каждого рисунка приведен соответствующий усредненный экспериментальный спектр, деленный на мониторинговый сигнал ( $\mu$  – коэффициент поглощения). Справа в верхней части каждого рисунка приведены выделенные в чистом виде зависимости осцилляции коэффициента поглощения рентгеновского излучения, то есть собственно XAFS-функции ( $\chi(k) = (\mu(k) - \mu_0(k))/\mu_0(k)$ ;  $k$  – модуль волнового вектора фотоэлектрона, равный  $P/\hbar$ ). Слева внизу каждого рисунка приведены фурье-трансформанты соответствующих XAFS-функций  $FT(R)$ , где  $R$  – расстояние от исследуемого атома. Эти Фурье трансформанты называют еще функциями псевдорadiaльного распределения электронной плотности вокруг атома, на котором идет поглощение рентгеновских фотонов. В первом приближении можно считать, что высокий пик, расположенный в районе 2 Å, соответствует первой координационной сфере. По-видимому, одними из наиболее информативных параметров оказываются отношение величины скачка коэффициента поглощения к уровню до скачка и максимум фурье-спектра на расстоянии, равном радиусу первой координационной сферы. И тот и другой параметры резко меняются в сплавах NiCr по отношению к чистому Ni. В эксперименте амплитуда осцилляции примерно одинакова и почти не зависит от концентрации Ni в образце, что приводит к заметному увеличению

максимума фурье-спектра при слабом изменении его положения. Другими различиями в спектрах можно, по-видимому, считать разницу в строении радиальной функции различных спектров в районе 3–5 Å. Возможно, что это вторая координационная сфера.

Справа в нижней части рисунков приведены соответствующие отфильтрованные XAFS-функции, полученные обратным фурье-преобразованием функций радиального распределения после обнуления высших (выше второй координационной сферы) гармоник ( $\text{Back FT}(k)$ ). Эти функции могут быть использованы на следующем этапе обработки с привлечением модельных представлений о структуре исследуемого объекта и функций сечений рассеяния электронов на элементах объекта.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измеренные на вышеописанном спектрометре и предварительно обработанные EXAFS-спектры некоторых сплавов на основе никеля, по-видимому, обнаруживают достоверные отличия друг от друга. Исходя из энергетического диапазона спектрометра, можно надеяться, что на нем может исследоваться большинство элементов, интересных с точки зрения материалов атомной энергетики, начиная с железа (возможно, хрома) и кончая трансурановыми элементами. Причем более легкие из них могут исследоваться по  $K$ -

краям поглощения, а более тяжелые – по  $L$ -краям. Важным отличием спектрометра является возможность исследования “толстых”, неповрежденных образцов, сохраняющих свою “предысторию” – закалку, старение и т.д. Для этого спектрометр работает в режиме регистрации флуоресцентного излучения образца, сопровождающего поглощение падающих фотонов. В перспективе после выполнения санитарных требований будет возможно исследование облученных конструкционных материалов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lee P.A., Citrin P.H., Eisenberger P. et al.* // *Rev. Mod. Phys.* 1981. V. 53. № 4. Part. 1. P. 769.
2. *Rehr J.J., Albers R.C.* // *Rev. Mod. Phys.* 2000. V. 72. № 3. P. 621.
3. *Belyaev S.T., Stankevitch V.G., Artemiev A.N.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 2000. V. 448. P. 1.
4. *Artemiev A.N., Latushkin S., Mikhailov V. et al.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 2002. V. 477. P. 335.
5. *Artemiev A.N., Krupin S.V., Podshibyakin V.D. et al.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 1991. V. 308. P. 459.
6. <http://www.desy.de/~klmn/viper.html>

## Fluorescent EXAFS-Spectrometer at Kurchatov Synchrotron Radiation Source

**A. G. Maevsky, A. N. Artemev, N. A. Artemiev, A. V. Zabelin, B. F. Kirillov, V. P. Kolotushkin, V. G. Kohn, K. G. Potlovsky, V. A. Rezvov, A. I. Shamov, L. I. Ioudin**

Fluorescent EXAFS-spectrometer for beam line 6.2 at Kurchatov synchrotron radiation source was developed, manufactured and tested. EXAFS-spectra of nickel alloys and results of mathematical treatment were presented.