

МОДИФИЦИРОВАННАЯ РЕНТГЕНООПТИЧЕСКАЯ СХЕМА БРЭГГА-СОЛЛЕРА ДЛЯ СКАНИРУЮЩЕГО СПЕКТРОМЕТРА

И.Ф. Михайлов, А.А. Батулин

*Национальный технический университет «Харьковский
политехнический институт», ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002
e-mail: mif@kpi.kharkov.ua*

Разработана модифицированная рентгенооптическая схема Брэгга-Соллера, позволившая применить в сканирующих спектрометрах светосильные кристаллы-анализаторы с низким структурным совершенством и многослойные рентгеновские зеркала. Получен 3 – 5 кратный выигрыш в интенсивности аналитических линий для элементов таблицы Менделеева от натрия (№11) до урана (№92).

ВВЕДЕНИЕ

Для измерения наиболее ярких аналитических линий элементов таблицы Менделеева рентгенофлуоресцентный спектрометр должен работать в очень широком диапазоне длин волн, по крайней мере, от $0,35 \text{ \AA}$ до 70 \AA . В сканирующих кристалл-дифракционных спектрометрах приближение к коротковолновой границе требует эксплуатации при малых углах θ , поскольку светосильных кристаллов-анализаторов с малым значением межплоскостного расстояния пока не существует. Из применяемых в настоящее время анализаторов кристалл LiF (220) с наименьшим периодом $2d=2,848\text{E}$ [1] для таких измерений должен работать на угле Брэгга менее 6° . В последние 10 лет достигнут значительный прогресс в производстве кристаллов-анализаторов из пиролитического графита, $2d=6,70\text{ \AA}$, у которых интегральный коэффициент отражения, по крайней мере, на порядок выше, чем у других кристаллов [2]. Кроме того, короткопериодные рентгеновские зеркала с $2d = 30\text{--}60 \text{ \AA}$ для диапазона $\lambda=6\text{--}20 \text{ \AA}$, разработанные в последнее время [3], значительно превзошли по коэффициенту отражения известные природные кристаллы. Все эти кристаллы-анализаторы требуют измерений при малых углах, что в традиционных рентгенооптических схемах невозможно из-за существенного увеличения фона. Это вынуждает производить измерения молибдена, олова, сурьмы и т.д. в высших порядках отражения по *K*-серии либо по *L*-серии, что зачастую на один -два порядка снижает чувствительность анализа. С другой стороны, применение светосильных кристаллов-анализаторов с низким структурным совершенством в стандартных схемах Брэгга-Соллера и Роуанда невозможно из-за крайне низкого уровня спектрального разрешения.

Нами разработана модифицированная схема Брэгга-Соллера, позволяющая производить измерения, начиная с углов $2\text{--}3^\circ$, с приемлемым уровнем спектрального разрешения. Она позволяет применять в сканирующем приборе новые светосильные кристаллы-анализаторы из пиролитического графита и короткопериодные рентгеновские зеркала, что обеспечивает значительный рост интенсивности линий спектра, а следовательно, чувствительности и точности анализа.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ

В классической схеме Брэгга-Соллера [4] после излучателя большого размера ($\cong 10 - 40 \text{ мм}$) установлен многопластинчатый коллиматор

Соллера, обеспечивающий угловую расходимость пучка $\Delta\theta_1 = \frac{2b}{L}$ (где b – расстояние между пластинами коллиматора; L – длина пластин), падающего на плоский кристалл-анализатор. При ширине кривой качания кристалла ω угловая расходимость схемы в брэгговской плоскости [5]:

$$\Delta\theta = \sqrt{\Delta\theta_1^2 + \omega^2} \quad (1)$$

обеспечивает полуширину линии спектра

$$\Delta\lambda = 2d \cdot \cos\theta \cdot \Delta\theta \quad (2)$$

и спектральное разрешение

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = -ctg\theta \cdot \Delta\theta. \quad (3)$$

Величина $\Delta\lambda/\lambda$ определяется техническими условиями измерения спектра, и по ней вычисляется необходимое значение $\Delta\theta$. Например, для разделения линий Cr- K_β , $\lambda=2,088 \text{ \AA}$, и Mn- K_α , $\lambda=2,102 \text{ \AA}$, с помощью кристалла-анализатора LiF(200) с $2d=4,027 \text{ \AA}$ и шириной кривой качания $\omega=0,1^\circ$ требуется коллиматор с расходимостью не более $\Delta\theta_1=0,21^\circ$, а разделение этих линий с помощью кристалла-анализатора графита (002) с $2d=6,72 \text{ \AA}$ и $\omega=0,4^\circ$ в схеме Брэгга-Соллера невозможно, поскольку необходимая для этого величина расходимости $\Delta\theta=0,126^\circ$ меньше ширины кривой качания графита.

В работе [6] обоснована возможность резкого уменьшения полуширины кривой отражения мозаичного кристалла. Для этого необходимо производить съемку не в режиме кривой качания, а в режиме $\theta-2\theta$ сканирования с узкими щелями. При такой съемке величина угловых разориентировок кристалла не дает вклада в физическое уширение спектральной линии $\beta_{\theta-2\theta}$, и оно определяется только размером Λ блоков вдоль нормали к поверхности и неоднородностью $\frac{\Delta d}{d}$ межплоскостных расстояний:

$$\beta_{\theta-2\theta} = \sqrt{\left(\frac{\lambda^2}{\Lambda^2 \cdot \cos^2\theta} + 16 \left(\frac{\Delta d}{d} \right)^2 \cdot tg^2\theta \right)}. \quad (4)$$

В монокристалле $\Lambda \geq 10^4 \text{ \AA}$ и $\frac{\Delta d}{d} < 10^{-4}$, поэтому при съемке с $\theta \leq 30^\circ$ уширение линии $\beta_{\theta-2\theta} \leq 0,015^\circ$ оказывается, по крайней мере, на порядок ниже практически достижимой расходимости пучка.

Мы применили этот принцип при создании схемы с двумя коллиматорами Соллера. Рассмотрим геометрию прохождения дифрагированных лучей в схеме с двумя коллиматорами Соллера на примере одной пары ячеек (рис.1). Пользуясь представлениями фокусировки по Брэггу-Брентано [4], мы провели вспомогательную окружность с центром в точке О радиусом $R=OF$ (точка F является аналогом места установки щели в классическом построении). Пусть горизонтальное расположение кристалла соответствует брэгговскому условию для центрального луча, падающего в т. О. При вращении кристалла против часовой стрелки отражение начинается в т. А, для

которой в первую очередь реализуются брэгговские условия $\theta_A = \theta_{Br}$. Угол φ_A между поверхностью кристалла и горизонтальной плоскостью в этом случае составляет $\varphi_A = -\frac{b_1}{(L_1 + l_A)}$, где l_A - расстояние от коллиматора до т. А на кристалле; b_1 - расстояние между пластинами первого коллиматора; L_1 - длина пластин первого коллиматора. При $\theta = 2\theta$ сканировании центр второго коллиматора (т. Р' на вспомогательной окружности) лежит на луче OP' , составляющем угол $2\theta = \left(2\theta_{Br} - \frac{2b_1}{(L_1 + l_A)}\right)$ с лучом OF' . Отраженный сигнал из т. А попадает в т. Р, которая находится вне зоны $M'N' = b_2$ пропускания второго коллиматора, т.е. сигнал в счетчике не наблюдается.

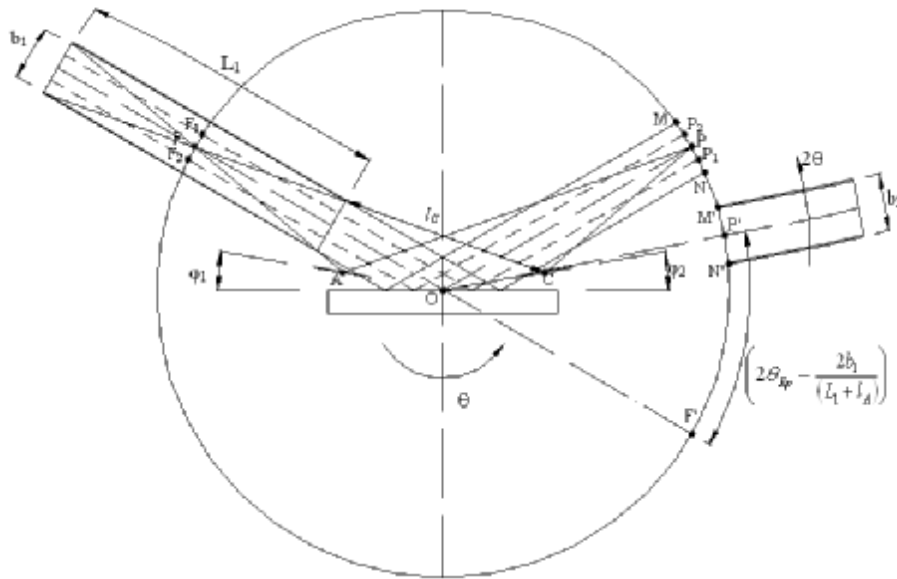


Рисунок 1 - Геометрическое представление условий дифракции в схеме с двумя коллиматорами Соллера на примере одной пары ячеек:

OF - радиус вспомогательной окружности;

b_1, b_2 - расстояния между пластинами первого и второго коллиматоров соответственно;

AC - диапазон возможных положений кристалла при соблюдении условий отражения от него. Кристалл вращается со скоростью θ против часовой

стрелки в диапазоне углов от $\varphi_1 = -\frac{b_1}{(L_1 + l_A)}$ до $\varphi_2 = \frac{b_1}{(L_1 + l_C)}$;

$M'N'$ - диапазон пропускания излучения вторым коллиматором в счетчик;

MN - диапазон отражения пучка, проходящего через первый коллиматор

Все лучи, проходящие через первый коллиматор (произвольные точки F_1, F_2 и т.д.), фокусируются при повороте кристалла в диапазоне $MN = b_1$ на вспомогательной окружности (точки P_1, P_2 и т.д.). При вращении кристалла зона $M'N'$ движется с удвоенной скоростью по вспомогательной окружности. Дифрагированные лучи начнут попадать в

зону пропускания, когда т. M' совпадет с т. N , и выйдут за пределы этой зоны (отражение исчезнет), когда т. N' совпадет с т. M . Таким образом, сигнал будет наблюдаться в диапазоне углов

$$2\theta_{\min} = \left(2\theta_{Br} - \frac{(b_1 + b_2)}{2R} \right),$$

$$2\theta_{\max} = \left(2\theta_{Br} + \frac{(b_1 + b_2)}{2R} \right),$$

где b_1, b_2 - расстояния между пластинами первого и второго коллиматоров соответственно; R - радиус вспомогательной окружности.

Ширина пика на половине высоты, выраженная в $\Delta\theta$, составляет

$$\Delta\theta = \frac{(b_1 + b_2)}{4R}, \quad (5)$$

что существенно меньше величины, получаемой по формуле (1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Схема с двумя коллиматорами обеспечивает значительно лучшее угловое разрешение при той же пиковой интенсивности (таблица 1). Экспериментальные значения $\Delta\lambda$ всегда больше расчетных по формуле (2), что связано с неточностью контроля расстояния между пластинами. Однако они значительно меньше, чем в классической схеме Брэгга-Соллера.

Таблица 1- Спектральная полуширина $\Delta\lambda$ линии $Cu-K_\alpha$, рассчитанная для классической схемы (с одним коллиматором) по формуле (1) и модифицированной схеме (с двумя коллиматорами) по формуле (2), и экспериментальные результаты при различных геометрических параметрах схемы. Кристалл-анализатор графит (002), $\omega=0,5^\circ$

Геометрические параметры схемы	Спектральная полуширина линии $Cu-K_\alpha$		
	$\Delta\lambda \cdot 100, \text{ \AA}$ (1)	$\Delta\lambda \cdot 100, \text{ \AA}$ (2)	Экспериментальные значения $\Delta\lambda \cdot 100, \text{ \AA}$
$b_1=b_2=0,33\text{mm}$ $L_1=110\text{mm}$ $R=73\text{mm}$	3,2	1,5	1,9 – 2,0
$b_1=b_2=0,40\text{mm}$ $L_1=90\text{mm}$ $R=63\text{mm}$	3,5	2,1	2,8 – 2,9
$b_1=0,80\text{mm}$ $b_2=0,40\text{mm}$ $L_1=90\text{mm}$ $R=63\text{mm}$	3,5	3,1	3,3 – 3,6

Модернизированная схема, во-первых, позволяет уверенно работать на малых углах $\theta \leq 3^\circ$ и получать четко очерченную коротковолновую границу рассеянного образцом сплошного спектра $\lambda \approx 0,3\text{E}$ (рис.2); во-вторых, обеспечивает приемлемое спектральное разрешение при использовании светосильного кристалла графита с низким структурным совершенством (намечается разделение линий $Mn-K_\alpha$ и $Cr-K_\beta$).

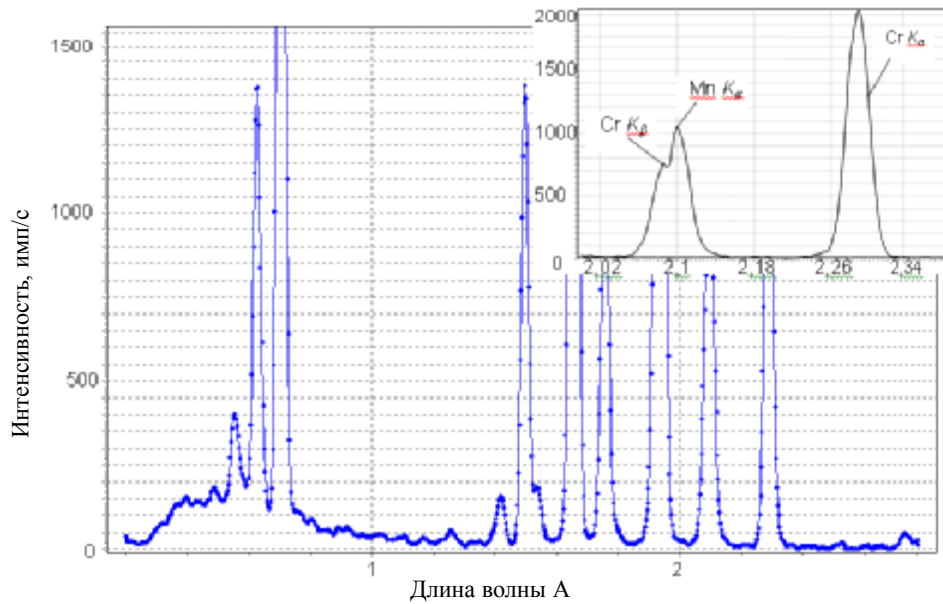


Рисунок 2 - Рентгеновский спектр стандартного образца 120-1 нержавеющей стали, полученный с помощью кристалла-анализатора из пиролитического графита. Намечается разделение линий Cr-K β и Mn-K α

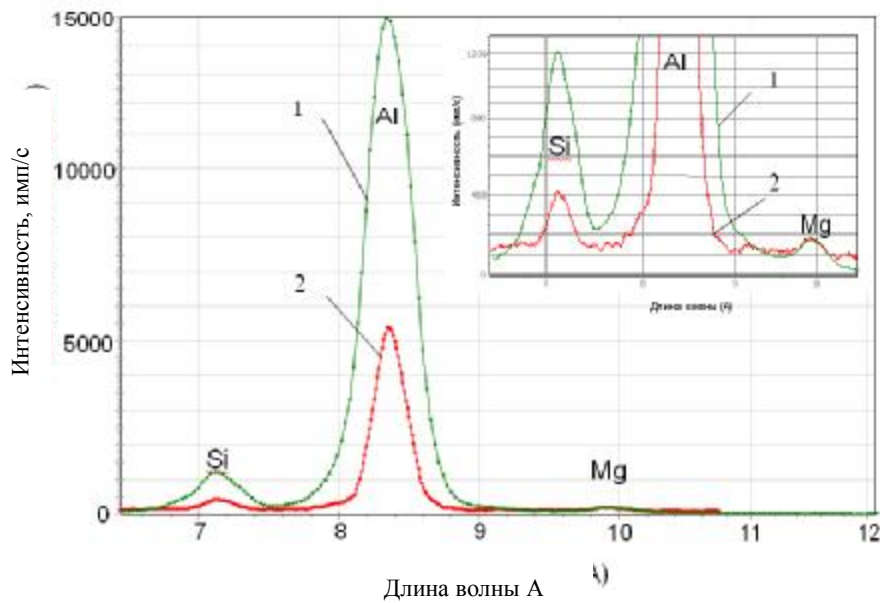


Рисунок 3 - Фрагмент рентгеновского спектра стандартного образца алюминиевого сплава типа АК5М2, полученного с помощью многослойного зеркала Mo-V $_4$ C с периодом $H=29,5 \text{ \AA}$ (1) и кристалла-анализатора RbAP (2)

При этом интенсивность всех аналитических линий, по сравнению со спектром, полученным в тех же условиях с помощью LiF (200), возрастает в 3 – 4 раза.

Значительный выигрыш в интенсивности аналитических линий разработанная схема позволяет получить и для элементов третьего периода таблицы Менделеева. Благодаря возможности измерений под малыми углами в этой схеме в качестве кристаллов-анализаторов применены многослойные рентгеновские зеркала Mo-B₄C с периодом $H=29,5\text{Е}$, которые по величине коэффициента отражения на порядок превосходят традиционно применяемые в этом диапазоне кристаллы RbAP.

Из данных рис.3 следует, что применение модернизированной схемы с зеркалом Mo-B₄C позволяет получить, по крайней мере, трехкратный выигрыш в интенсивности аналитических линий кремния, алюминия и магния по сравнению со стандартной схемой Брэгга-Соллера с кристаллом RbAP. Концентрационная чувствительность при анализе этих элементов повысилась в три раза, а предел обнаружения снизился примерно вдвое.

Таким образом, модернизированная схема позволяет существенно улучшить спектральное разрешение, получаемое с помощью несовершенных по структуре кристаллов-анализаторов, а также применять съемки при малых углах θ падения на кристалл. Это дает возможность использовать в сканирующих спектрометрах светосильные кристаллы-анализаторы и многослойные рентгеновские зеркала и обеспечивать 3 – 5 кратный выигрыш в интенсивности аналитических линий.

SUMMARY

THE MODIFIED BRAGG-SOLLER'S X-RAY OPTICAL SCHEME FOR A SCANNING SPECTROMETER

I.F. Mikhailov, A.A. Baturin

*National Technical University "Kharkov Polytechnical Institute",
61002, Kharkov, 21 Frunze str.
e-mail: mif@kpi.kharkov.ua*

The modified Bragg-Soller's X-ray optical scheme allowing application of crystals-analyzers with high luminosity and low structure perfection, as well as multilayer X-ray mirrors, was developed. The 3-5 times gain in the analytical line intensity was achieved for the elements from sodium (№11) to uranium (№92).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рентгенофлуоресцентный анализ /Под ред. Н.Ф. Лосева. - Новосибирск: Наука,1991.- 170 с.
2. Shevelko A., Antonov A., Grigorieva I. // Proc of SPIE. – 2000. -V.4144. – P.148 .
3. Platonov Yu., Gomez L., Broadway D. Status of small *d*-spacing X-ray multilayer development at Osmic //Proc. of SPIE-2002.-V.4782. -P. 152-160.
4. Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований.- М.: ГИФМЛ, 1959.- 384 с.
5. Рентгенофлуоресцентный анализ / Под ред. Х. Эрхардта.- М.: Металлургия, 1985.- 253с.
6. Михайлов И.Ф., Алавердова О.Г., Фукс М.Я. Методика изучения структурного совершенства монокристаллов путем анализа уширения рентген-дифракционных кривых // Заводская лаборатория.-1980.-№1.-С.27-31.

Михайлов И. Ф., доктор физ.-мат. наук,
НТУ “ХПИ”, г. Харьков;
Батурич А. А., аспирант, НТУ “ХПИ”,
г. Харьков

Поступила в редакцию 25 мая 2007 г.