

05;12

## Кристалл-дифракционный спектрометр по Иоганну для измерения малых энергетических смещений рентгеновских линий в области „мягких“ энергий

© А.А. Петрунин, А.Е. Совестнов, А.В. Тюнис, Э.В. Фомин

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН,  
Гатчина

E-mail: tyunis@pnpi.spb.ru

Поступило в Редакцию 8 августа 2008 г.

Описывается созданный в ПИЯФ спектрометр по схеме Иоганна. Прибор предназначен для изучения электронной структуры легких элементов, в частности  $3d$ -металлов (начиная со Sc), в их соединениях. Область энергий, на которую он рассчитан, составляет от 4 до 15 keV. Его особенностью является то, что на нем, как и на имеющихся в лаборатории спектрометрах по схеме Кошуа, предусмотрена возможность одновременно измерять химические смещения и другие параметры рентгеновских линий одного и того же элемента в двух соединениях, обладающих особыми физическими свойствами (валентностью, магнитным сопротивлением и другими характеристиками). На этом приборе возможны исследования электронной структуры элементов от Sc до Br на  $K$ -серии и от Ba до Pb на  $L$ -серии. Исследования в этой области физики твердого тела актуальны и обширны как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения.

PACS: 78.70.Eu

В 1965 г. на кристалл-дифракционном спектрометре по Кошуа О.И. Сумбаев, используя оригинальный дифференциальный метод измерения малых энергетических смещений рентгеновских линий, впервые обнаружил сдвиг рентгеновских  $K$ -линий олова при переходе от одного химического соединения к другому [1], ранее считавшийся неизмеримо малым. В последующем было показано, что аналогичные химические смещения  $K$ - и  $L$ -линий имеют место практически для всех элементов периодической таблицы [2,3]. Обнаружено, что смещения, обусловленные удалением электронов разного типа ( $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ ), отличаются по

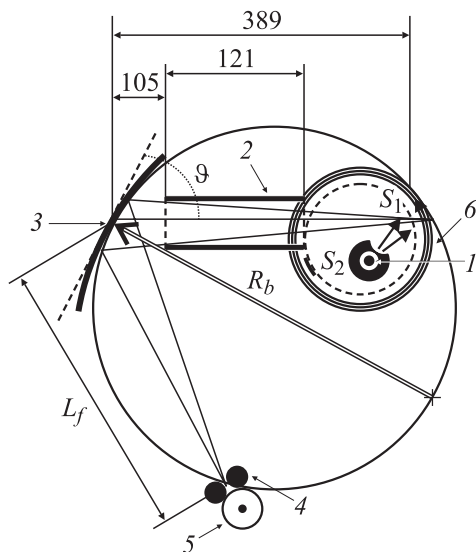
величине и знаку и имеют характерную зависимость от типа линии. Это дало возможность однозначно идентифицировать тип электронов, принимающих участие в химической связи, и с высокой точностью (до  $\sim 0.01$  el./atom для  $4f$ - и  $\sim 0.05$  el./atom для  $s$ ,  $p$ ,  $d$ -электронов) определять заселенности внешних (валентных) орбиталей атомов, т.е. на микроскопическом уровне исследовать электронную структуру кристаллохимической связи атомов в их соединениях [2].

Построенный в настоящее время спектрометр по схеме Иоганна [4] расширяет возможности комплекса спектрометров по схеме Кошуа, имеющихся в нашей лаборатории (рабочие энергии от 8 до 75 keV), на область мягких энергий (4 ÷ 15 keV). На данном спектрометре предполагается проводить исследования электронной структуры  $3d$ -элементов, начиная со Sc, в различных соединениях, проявляющих необычные физические свойства, в которых  $3d$ -электроны принимают активное участие.

Принципиальная схема спектрометра показана на рис. 1. Спектрометр состоит из: рентгеновской трубки для возбуждения флуоресцентного излучения и блока крепления и смены образцов, помещенных в общем защитном кожухе, блока детектора с приемной щелью, блока поворота кристалла с отсчетным устройством.

Поток рентгеновских квантов рентгеновской трубки (рис. 1) возбуждает флуоресцентное характеристическое излучение атомов образца. Сформированное коллиматором излучение падает под углом  $\vartheta$  на изогнутую по радиусу  $R_b$  кристаллическую пластину. Кванты исследуемого образца с длиной волны  $\lambda$ , удовлетворяющей условию Брэгга ( $\lambda = 2d \sin \vartheta$ ), дифрагируют на рабочих плоскостях, параллельных большой грани пластины, фокусируются в вертикальную линию на фокальном круге радиусом  $R_b/2$  и регистрируются пропорциональным счетчиком, установленным за приемной щелью, расположенной в фокусе.

Пропорциональный счетчик имеет разрешение в исследуемой области энергий  $\sim 12\%$ , а эффективность регистрации от 20 до 90%. Щель с детектором помещены на общем столике, который имеет возможность перемещаться в двух перпендикулярных направлениях в горизонтальной плоскости с точностью 0.005 mm для размещения приемной щели в нужном месте на фокальном круге. В свою очередь, столик с узлом щели укреплен на металлической конструкции, опирающейся на стальную плиту, жестко связанную с бетонным фундаментом.



**Рис. 1.** Схема кристалл-дифракционного спектрометра по Иоганну. Сечение в плоскости дифракции (горизонтальная плоскость): 1 — анод рентгеновской трубки; 2 — коллиматор; 3 — кристаллическая пластина кремния, изогнутая по радиусу  $R_b$  ( $R_b = 65 \div 80$  см); 4 — приемная щель детектора (высота 40 мм, ширина от 50 до 600  $\mu\text{m}$  в зависимости от условий эксперимента); 5 — пропорциональный счетчик; 6 — свинцовая защита;  $S_1$  и  $S_2$  — эталонный и исследуемый образцы;  $L_f$  — расстояние от центра кристалла до фокального круга ( $L_f = R_b \sin \vartheta$ ). Остальные важные размеры указаны на схеме.

Конструкцию как целое можно перемещать по плите для грубого выставления блока детектора в нужное место.

Приемная щель представляет собой пару стальных цилиндров диаметром 10 мм с зажатými между ними калиброванными стальными прокладками нужной толщины, с помощью которых обеспечивается регулировка оптимальной ширины щели в пределах от 20 до 600  $\mu\text{m}$  в зависимости от условий эксперимента. Высота щели составляет 40 мм.

Предусмотрено вращение щели вокруг горизонтальной оси, соединяющей центр щели с центром кристалла. Поворотом щели достигается ее параллельность сфокусированному на фокальном круге дифрагированному рентгеновскому пучку.

Блок поворота и отсчета угла представляет собой синусный механизм, подробно описанный в работе [5]. На его вертикальной оси жестко прикреплен столик, на котором крепится изгибающее устройство с кристаллом. Механизм поворота кристалла с отсчетным устройством обеспечивает минимальный шаг  $0.4''$  с точностью не хуже  $0.04''$ . Диапазон поворота кристалла  $17^\circ$ .

В спектрометре используется монокристаллическая пластина кремния размером  $100 \times 50 \times 0.45$  mm, изогнутая методом моментов в устройстве простой конструкции. Рабочие плоскости (004) параллельны большой грани. Для достижения оптимальных условий эксперимента при других энергиях исследуемых линий возможно использование и других рабочих плоскостей кристалла (111, 020), а также более высоких порядков отражения. Исходная установка угла дифракции исследуемой линии осуществляется с помощью теодолита, жестко скрепленного со столиком, на котором крепится кристалл.

В качестве источника рентгеновского излучения, возбуждающего флуоресцентное излучение образцов, применяется рентгеновская трубка 1БПВ15-100 стандартного промышленного рентгеновского аппарата. Окно рентгеновской трубки располагается перед образцом на минимально возможном расстоянии от него.

Процедура измерения смещений рентгеновских линий в дифференциальном режиме осуществляется следующим образом. Установив прибор в определенное положение по углу  $\vartheta$  в пределах профиля исследуемой линии, в поле зрения кристалла поочередно вводятся сравниваемые образцы. Информация о числе импульсов от разных образцов записывается в разные буферы памяти ЭВМ. После накопления достаточного числа импульсов для каждого из образцов угол  $\vartheta$  меняется и процедура измерений повторяется. Таким образом снимаются полные профили линий (или их отдельные участки) для двух сравниваемых образцов, причем в каждой  $i$ -й точке для обоих образцов будет один и тот же угол  $\vartheta_i$ . Смещение одной линии относительно другой в угловых единицах, определяемое в  $i$ -й точке, будет

$$\Delta\vartheta_i = (N_i^{(1)} - N_i^{(2)})/N'(\vartheta_i),$$

где  $N_i^{(1)} - N_i^{(2)}$  — разность счетов детектора от первого и второго источников, а  $N'(\vartheta_i)$  — производная функции  $N(\vartheta_i)$  в этой точке. Средневзвешенное смещение  $\Delta\vartheta$  по всем точкам профиля определяется

выражением

$$\Delta\vartheta = \frac{\sum_i \Delta\vartheta_i p_i}{\sum_i p_i},$$

где вес  $p_i = 1/\sigma_i^2$ , а  $\sigma_i$  — статистические ошибки  $\Delta\vartheta_i$ .

В энергетических единицах это смещение легко переводится умножением  $\Delta\vartheta$  на  $(\partial E/\partial\vartheta)$ , т.е. на обратную дисперсию, выраженную в энергетических единицах.

При измерении смещений рентгеновских линий снимаются, как указывалось выше, лишь небольшие участки профилей с наибольшей производной. Возможна работа прибора и в режиме, когда подробно изучаются характеристики профилей линий (их ширина, асимметрия, наличие слабых сателлитов и др.). Такие данные могут быть очень полезны для понимания структуры внешних оболочек легких атомов в их соединениях.

Управление спектрометром и первичная обработка результатов осуществляются дистанционно посредством ПЭВМ.

Основные параметры спектрометра:

1. Диапазон измеряемых энергий — от 4 до 15 keV, что позволяет измерять на нем смещения рентгеновских линий  $K$ -серии элементов от Sc до Вг и  $L$ -серии от Ва до Pb включительно.

2. Номинальная скорость счета полезных событий достигает для просматриваемого прибором объема исследуемого образца  $\sim 20 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}^3$  (от 20 до 100 mg) при оптимальном его расположении.

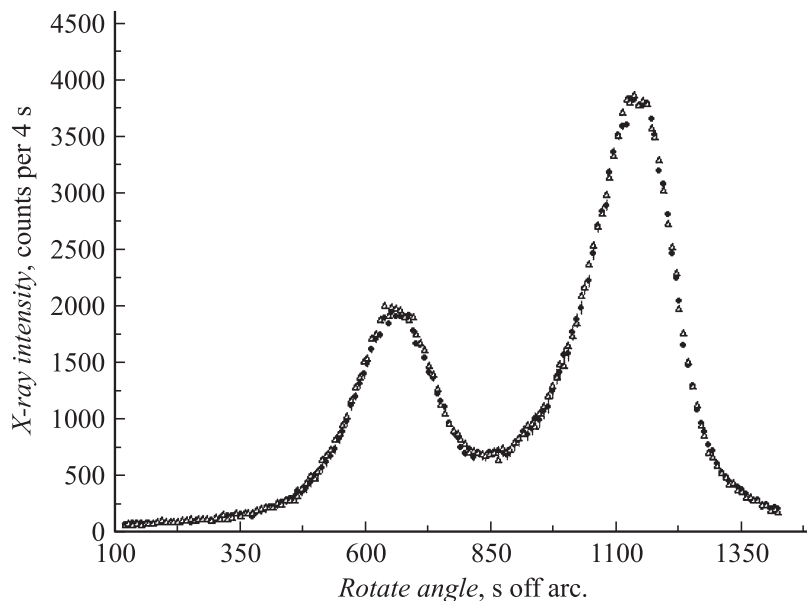
3. Минимальная ошибка измеряемого смещения рентгеновских линий на данном приборе составляет  $\sim 5 \text{ meV}$ . Типичное время набора статистики для достижения такой ошибки не превышает одних суток.

4. Полные ширины  $K_{\alpha 1, \alpha 2}$  линий составляют  $\sim 4-7 \text{ eV}$  при естественной ширине 2.5–5 eV.

5. Светосила прибора с учетом поглощения рентгеновского излучения в воздухе по нашим расчетам составляет  $\varepsilon = 1.54 \cdot 10^{-7}$ . Это хорошо согласуется с экспериментальной величиной, полученной нами с помощью калиброванного источника  $^{56}\text{Fe}$ , которая составила  $\varepsilon = (1.71 \pm 0.25) \cdot 10^{-7}$ .

6. Максимально возможный угол падения  $\vartheta = 70^\circ$ .

Первые измерения на новом спектрометре были проведены нами на соединениях марганца. „Нулевой“ опыт для проверки правильности



**Рис. 2.** Спектр  $K_{\alpha}$ -линий марганца для двух идентичных образцов (черные кружочки — образец № 1, светлые треугольники — образец № 2).

юстировки спектрометра был проведен на паре идентичных образцов  $Mn_2O_3$ . На рис. 2 изображены профили  $K_{\alpha 1}$ - и  $K_{\alpha 2}$ -линий марганца, излучаемые идентичными образцами  $S_1$  и  $S_2$   $Mn_2O_3$  (кружочки и треугольники). Видно, что профили линий практически совпадают. Измерения, выполненные дифференциальным методом, показывают, что разность в энергиях  $K$ -линий идентичных образцов не превышает  $5 \text{ meV}$ :  $\Delta E_{K\alpha 1}(Mn_2O_3 - Mn_2O_3) = 2.9 \pm 3.4 \text{ meV}$ , в то время как эффекты смещений рентгеновских  $K$ -линий марганца, измеренных нами в соединениях, отличающихся валентностью на единицу ( $MnO$  и  $Mn_2O_3$ ) составляют  $\Delta E_{K\alpha 1}(MnO - Mn_2O_3) = 206 \pm 5$  и  $\Delta E_{K\alpha 2}(MnO - Mn_2O_3) = 174 \pm 5 \text{ meV}$ .

В заключение авторы выражают свою благодарность В.В. Федорову за постоянный интерес к работе и полезные замечания.

## Список литературы

- [1] *Сумбаев О.И., Мезенцев А.Ф.* // ЖЭТФ. 1965. Т. 48. В. 2. С. 445–453.
- [2] *Сумбаев О.И.* // УФН. 1978. Т. 124. В. 2. С. 281–306.
- [3] *Тюнис А.В.* Эффект химического смещения рентгеновских линий *L*-серии актиноидов и его применение для исследования электронной структуры урана в интерметаллических соединениях. Дис. на соис. учен. степ. канд. физ.-мат. наук. Санкт-Петербург, 1996. 107 с.
- [4] *Johann H.H.* // Z. Phys. 1931. Т. 69. С. 185–188.
- [5] *Шабуров В.А.* Экспериментальное исследование электронного механизма изоморфных фазовых переходов в церии, SmS и Sm<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S методом смещений рентгеновских линий. Дис. на соис. учен. степ. канд. физ.-мат. наук. Л., 1975. 134 с.