

ВЫХОД РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПРИ ПОЛНОМ ВНЕШНЕМ ОТРАЖЕНИИ, ФОРМИРУЕМЫЙ ВОЛНОВОДОМ-РЕЗОНАТОРОМ В УСЛОВИЯХ ИОННО-ПУЧКОВОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

© 2019 г. М. С. Афанасьев^a, В. К. Егоров^{b,*}, Е. В. Егоров^{a,b},
Н. Ф. Кухарская^a, А. Э. Набиев^c, В. Г. Нарышкина^a

^a Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН
Россия, 141190, Фрязино Московской обл., пл. Академика Б.А. Введенского, 1

^b Институт проблем технологии микроэлектроники РАН
Россия, 142432, Черноголовка Московской обл., ул. Академика Осипьяна, 6

^c Азербайджанский государственный педагогический университет
Азербайджан, Баку, ул. Узеира Гаджибекова, 34

*e-mail: hed1317@mail.ru

Поступила в редакцию 01.03.2019 г.

После доработки 01.03.2019 г.

Принята к публикации 14.03.2019 г.

Описаны особенности методов рентгенофлуоресцентного анализа при полном внешнем отражении и протонно-индуцированной рентгенофлуоресцентной эмиссии. С использованием этих методов реализована схема получения рентгенофлуоресцентных спектров в условиях возбуждения пучком протонов. Схема построена на основе плоского рентгеновского волновода-резонатора специальной конструкции. Обсуждаются особенности нового экспериментального диагностического метода, реализованного в рамках уникальной научной установки (УНУ № 45) ионно-пучкового аналитического комплекса “Сокол-3”, и некоторое внимание уделено описанию возможностей этой установки.

DOI: 10.1134/S003281621905001X

1. ВВЕДЕНИЕ

Рентгенофлуоресцентный анализ (р.ф.а.) материалов, выполняемый в условиях полного внешнего отражения (п.в.о.) возбуждающего рентгеновского потока на исследуемой поверхности, в настоящее время является стандартным и весьма эффективным методом элементной диагностики материальных объектов, основанным на регистрации выхода рентгеновской флуоресценции [1]. При полном внешнем отражении падающий поток жесткой рентгеновской радиации (обычно излучения MoK_{α} , RhK_{α} или AgK_{α}) возбуждает вторичную рентгеновскую флуоресценцию в поверхностном слое толщиной 3–5 нм изучаемого объекта, т.е. характеризует элементный состав этого слоя. В этих условиях спектры рентгеновской флуоресценции демонстрируют крайне низкую интенсивность фоновой составляющей и не нуждаются во введении матричных поправок [2]. Более того, в широчайшем диапазоне интенсивностей наблюдается линейная связь между интенсивностью выхода флуоресцентных линий и содержанием соответствующих атомов в возбуждаемом поверхностном слое.

Исходя из указанных особенностей спектрометрии на основе р.ф.а. п.в.о., этот метод является эффективным средством количественного элементного анализа материалов как твердых, так и жидких путем диагностики их сухих остатков на полированных Be -подложках. Вследствие низких значений фоновой составляющей спектрометрия на основе р.ф.а. п.в.о. характеризуется крайне низкими пределами обнаружения примесей. В то же время этот метод, как и весь рентгенофлуоресцентный анализ конденсированных объектов, ориентированный на возбуждение электронными пучками или потоками рентгеновских и γ -лучей, имеет значительные трудности в диагностике содержания элементов по выходу низкоэнергетического характеристического излучения. Это, прежде всего, касается определения легких элементов. Этот факт иллюстрирует рис. 1, на котором представлены сечения возбуждения характеристической рентгенофлуоресценции линий K_{α} и L_{α} различных элементов при использовании в качестве возбуждающего агента потока излучения MoK_{α} . Сравнение сечений возбуждения линий YK_{α} и AlK_{α}

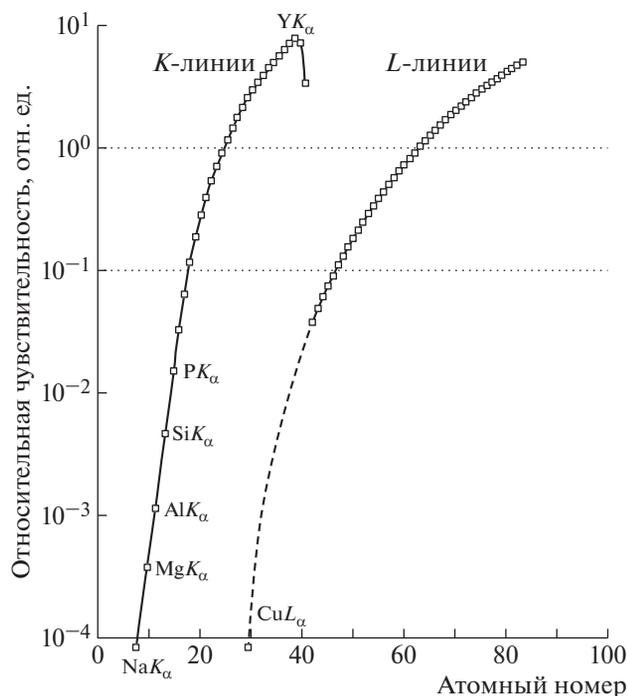


Рис. 1. Сечения возбуждения характеристической рентгенофлуоресценции линий K_α и L_α различных элементов при облучении рентгеновским излучением MoK_α .

показывает, что этот параметр для иттрия на четыре порядка больше, чем для алюминия.

Такая трудность может быть преодолена использованием ионно-пучкового возбуждения рентгенофлуоресценции (т.е. метода Particle induced X-ray emission (PIXE) [3]. Это демонстрирует рис. 2, на котором представлены энергетические зависимости сечения возбуждения рентгенофлуоресценции для линий K_α различных элементов при использовании в качестве агента возбуждения потока ионов водорода [4]. Сравнение сечений возбуждения линий YK_α и AlK_α , согласно данным, приведенным на рис. 2 для потока ионов водорода с энергией $E_0 = 1$ МэВ, показывает, что в этом случае сечение возбуждения для алюминия на четыре порядка выше, чем для иттрия.

По сравнению с применением электронов ионно-пучковое возбуждение рентгенофлуоресценции характеризуется значительно меньшей интенсивностью тормозного излучения, что, в свою очередь, гарантирует снижение фоновой составляющей. Однако метод PIXE имеет свои недостатки. Во-первых, регистрируемый рентгенофлуоресцентный спектр требует введения матричных поправок, а во-вторых, каждая регистрируемая линия отражает средний элементный состав слоя, толщина которого определяется значением коэффициента поглощения квантов этой линии в исследуемом ма-

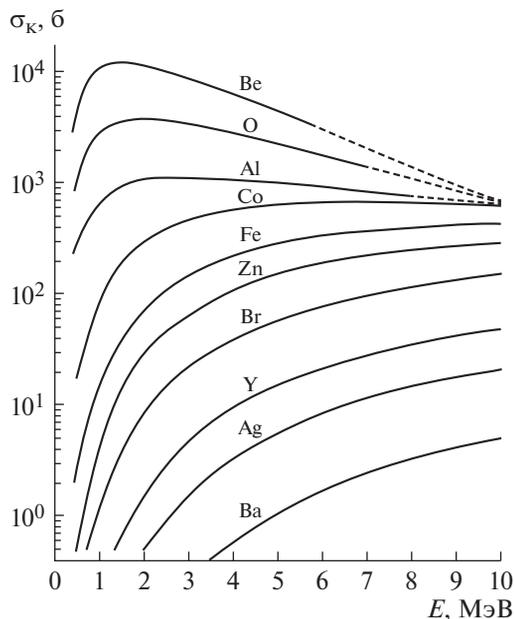


Рис. 2. Сечения возбуждения рентгенофлуоресценции линий K_α различных элементов в зависимости от энергии ионов водорода [4].

териале. Но если проблема введения матричных поправок, особенно для неоднородных материалов, не является легко решаемой, то вопрос зависимости интенсивности линий в рентгенофлуоресцентном спектре от коэффициентов поглощения может быть решен достаточно просто.

2. ИОННО-ПУЧКОВЫЙ КОМПЛЕКС “СОКОЛ-3”

Экспериментальные исследования были проведены с использованием одной из измерительных камер уникальной научной установки (УНУ № 45) “Сокол-3” [5]. Данный комплекс построен на основе электростатического генератора Ван де Граффа ЭСУ-2, позволяющего генерировать ионные потоки He^+ и H^+ в интервале энергий $E_0 = 0.05-2.00$ МэВ со стабильностью 0.5 кэВ. Комплекс располагает всеми методами ионно-пучкового анализа, базой которых является резерфордское обратное рассеяние (р.о.р.) [6]. Все ионно-пучковые методы (р.о.р., р.ф.а. при ионном возбуждении, ядерные реакции, метод ядер отдачи, оптическая ионолюминесценция, каналирование ионов) неструктивны, а метод р.о.р. представляет собой абсолютный (т.е. не требующий стандартов и эталонов) аналитический метод. Пределы обнаружения этим методом находятся на уровне 0.1% ат., однако использование методов р.ф.а. при ионном возбуждении и ядерных реакций позволяет понизить этот уровень до значе-

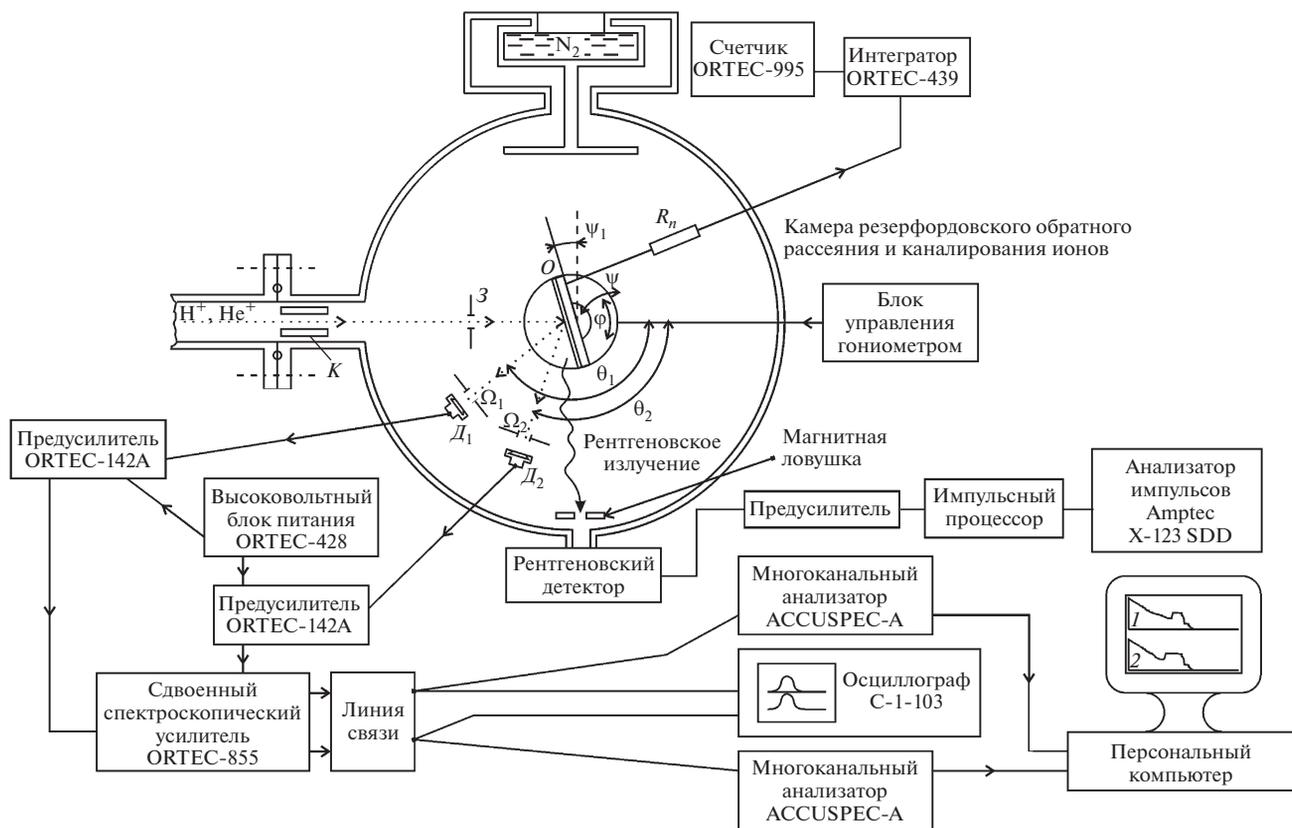


Рис. 3. Блок-схема уникальной научной установки “Сокол-3”. К – коллиматор; З – заслонка с дополнительным коллиматором; Д – детектор; Ω – телесный угол детектора; θ – углы рассеяния ионов; ψ – угол отклонения от нормали.

ний $(1-2) \cdot 10^{-6}\%$ ат. Ионно-пучковые методы позволяют определять многоэлементные концентрационные профили по толщине с разрешением по глубине до 2 нм для поверхностных слоев толщиной до 15 мкм. Метод ядер отдачи дает возможность регистрировать распределение атомов водорода [7] по глубине мишени, измерения выполняются в условиях вакуума (10^{-6} Торр). В целом, комплекс ионно-пучковых методов анализа материалов является весьма эффективным, но достаточно дорогим и почти не представленным в России.

На рис. 3 приведено схематическое изображение экспериментальной камеры УНУ “Сокол-3”. Камера обеспечивает измерения методом р.о.р. с использованием двухдетекторной системы регистрации и рентгенофлуоресцентных измерений. Особое внимание уделено установке в камере малогабаритного детектора рентгеновского излучения, охлаждаемого микросистемой Пельтье. На рис. 4 показан вакуумный фланец с установленным в нем рентгеновским детектором. Держатель детектора снабжен теплоотводящей шайбой и магнитной ловушкой с разрезным коллиматором. Такая конструкция исключает попадание на входное окно детектора рассеянных ионов и выбитых

электронов. Кремниевый дрейфовый детектор Amptec X-123 снабжен входным Ве-окном толщиной 8 мкм, что обеспечивает регистрацию рентгеновских линий с $E > 0.5$ кэВ (в частности, кислорода $E_{K\alpha} = 0.523$ кэВ).

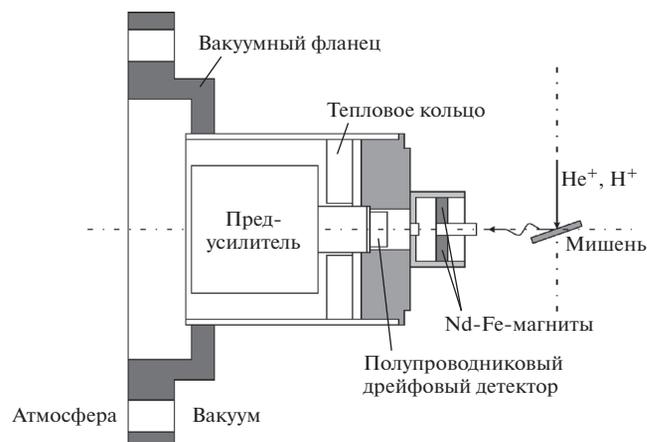


Рис. 4. Вакуумный фланец с установленным в нем рентгеновским детектором.

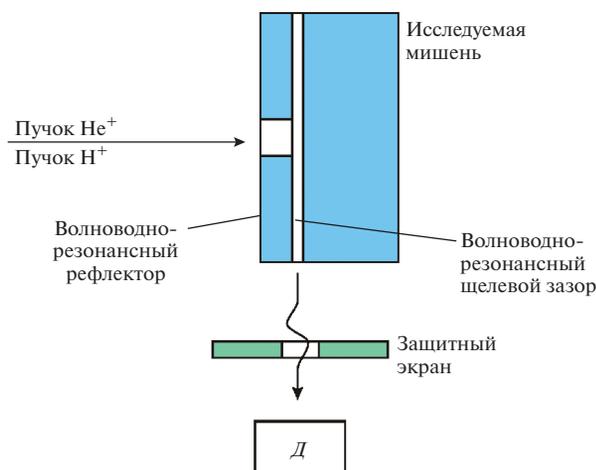


Рис. 5. Схема выхода рентгенофлуоресценции из тонкого поверхностного слоя изучаемого объекта при полном внешнем отражении, формируемого волноводно-резонансным рефлектором. D – детектор.

3. МЕТОД РЕГИСТРАЦИИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СВЕРХТОНКОГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ПРИ ИОННОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

На рис. 5 показана схема регистрации выхода рентгеновской флуоресценции из тонкого поверхностного слоя изучаемого объекта. Условия для транспортировки рентгенофлуоресцентного излучения из поверхностного слоя создаются в схеме благодаря формированию волноводно-резонансного щелевого зазора между поверхностью полированного Ve -рефлектора и поверхностью изучаемого объекта. Ширина этого зазора составляет 150 нм и формируется за счет напыления на края Ve -рефлектора титановых полосок толщиной 150 нм. В центре рефлектора имеется отверстие для прохождения ионного пучка к изучаемому объекту. Ионный поток возбуждает рентгенофлуоресценцию мишени независимо от наличия либо отсутствия бериллиевых рефлекторов. В то же время волноводно-резонансная щель захватывает только то характеристическое излучение образца, которое испытывает п.в.о. на рефлекторной поверхности. Малость углов п.в.о. является гарантом того, что рентгенофлуоресцентный выход из глубинных слоев объектов не попадет в волноводно-резонансный канал, образованный поверхностями образца и рефлектора [8]. Поэтому на выходе такого специфического волноводно-резонансного возникает поток рентгеновской флуоресценции, характерный для поверхностного слоя толщиной 3–5 нм, аналогично тому, как это имеет место в измерениях с помощью спектрометрии на основе р.ф.а. п.в.о. Реализация подобных измерений позволяет констатировать появ-

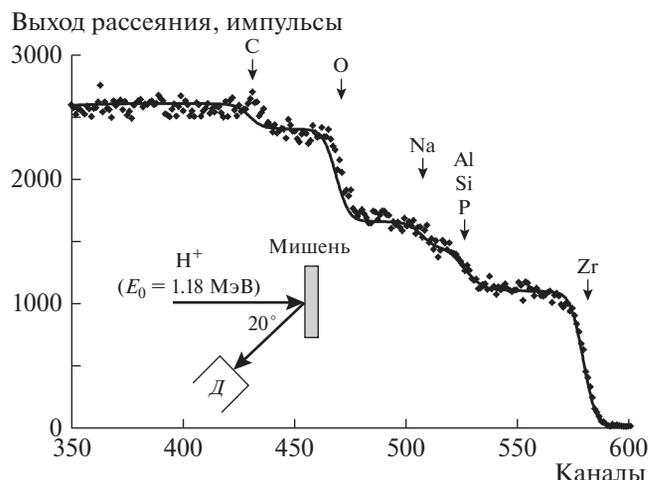


Рис. 6. Спектр р.о.р. многоэлементного образца, содержащего легкие элементы, зарегистрированный одним из детекторов рассеянных ионов экспериментальной камеры комплекса. D – детектор.

ление нового диагностического метода – р.ф.а. п.в.о. при ионном возбуждении.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для проведения экспериментальных исследований был выбран многоэлементный образец, содержащий легкие элементы. Его состав определен путем аппроксимации спектров р.о.р. потока ионов H^+ ($E_0 = 1.18$ МэВ). На рис. 6 представлен спектр р.о.р. этого образца, зарегистрированный одним из детекторов рассеянных ионов экспериментальной камеры комплекса. Спектр представляет собой ступенчато распределенный массив экспериментальных точек (каналов). По оси абсцисс отложена энергия рассеянных ионов, по оси ординат – интенсивность рассеяния. Стрелками указаны энергии рассеяния ионов водорода на ядрах атомов, расположенных на поверхности образца. Состав образца $\text{Na}_3\text{Zr}_{1.3}\text{Si}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{P}_1\text{O}_{12}\text{C}_2$. Спектр его рентгеновской флуоресценции, полученный в условиях протонного возбуждения с использованием волноводно-резонансной структуры специальной конструкции (рис. 5), представлен на рис. 7. В спектре наблюдаются интенсивные рентгенофлуоресцентные линии NaK_α , AlK_α , SiK_α , PK_α и ZrL_α . Последние две линии наложены друг на друга. Кроме того, наблюдается слабая линия OK_α , интенсивность которой мала вследствие сильного поглощения в материале окна детектора.

Спектр характеризуется ничтожно низкой интенсивностью фоновой составляющей вследствие неопределенности значения длины когерентности тормозного излучения. Его интенсивность оказалась на 2 порядка ниже по сравнению с аналогичным спектром, полученным без ис-

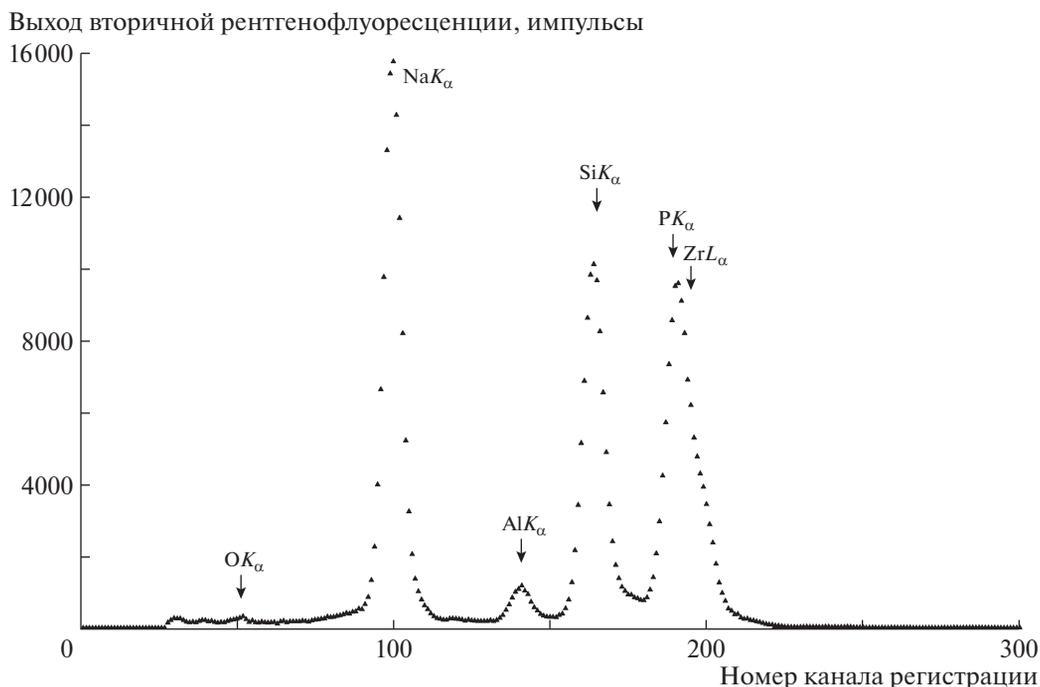


Рис. 7. Спектр рентгеновской флуоресценции образца $Na_3Zr_{1.3}Si_{1.9}Al_{0.1}P_1O_{12}C_2$, полученный в условиях протонного возбуждения с использованием волноводно-резонансной структуры специальной конструкции, показанной на рис. 5.

пользования волноводно-резонансной структуры. Таким образом, пределы обнаружения новым методом р.ф.а. п.в.о. при ионном возбуждении (TXRF PE) оказываются как минимум на порядок ниже по сравнению со стандартной PIXE технологией. Однако новый метод по-прежнему нуждается, в отличие от стандартного метода р.ф.а. п.в.о., в матричных поправках.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлено краткое описание методов элементного анализа материалов: р.ф.а. п.в.о. и р.ф.а. при ионном возбуждении. На основе совмещения этих методов при включении в экспериментальную схему плоского рентгеновского волноводно-резонатора специальной конструкции удалось разработать новый экспериментальный метод сверхчувствительной элементной диагностики поверхности материалов, особенно привлекательный для количественного анализа легких элементов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания № 75-00475-18-00 и при частичной фи-

нансовой поддержке грантов РФФИ № 19-07-00271, № 18-029-11029, № 19-29-02019.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klockenkamper R., von Bohlen A.* Total reflection X-ray fluorescence analysis and related methods. Second edition. New Jersey: Wiley, 2015.
2. *Van Grieken R., Markowicz A.A.* Handbook of X-ray spectrometry. 2nd edition. NY.: Dekker, 2002.
3. *Johanson S.A.E., Campbell J.L., Malquist K.G.* Particle induced X-ray emission spectrometry (PIXE). NY.: Wiley, 1995.
4. *Cahill T.A.* // Ann. Rev. Nucl. Part. Sci. 1995. V. 30. P. 211.
5. *Афанасьев М.С., Егоров В.К., Егоров Е.В.* // Известия РАН. Серия Физическая. 2014. Т. 78. № 6. С. 700.
6. *Schmidt B., Wetzig K.* Ion beams in material processing and analysis. Wien: Springer, 2013.
7. *Tirira J., Serruys Y., Trocellier P.* Forward recoil spectrometry, application to hydrogen determination in solids. NY.: Plenum, 1996.
8. *Egorov V.K., Egorov E.V.* // Trends in Appl. Spec. 2010. V. 8. P. 67.