

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М. В. ЛОМОНОСОВА  
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

МЕТОДИЧЕСКАЯ РАЗРАБОТКА

## **EXAFS- и XANES-СПЕКТРОСКОПИЯ**

М.А.ЗЫКИН, Я.В.Зубавичус

Москва 2011

# Содержание

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. ВВЕДЕНИЕ.</b>   | <b>2</b>  |
| <b>2. EXAFS- И XANES-СПЕКТРОСКОПИЯ.</b>   | <b>3</b>  |
| <b>2.1. Синхротронное излучение.</b>  | <b>3</b>  |
| 2.1.1. Характеристики интенсивности электромагнитного излучения.  | 3         |
| 2.1.2. Особенности синхротронного излучения.  | 4         |
| 2.1.3. Принципиальная схема источника синхротронного излучения.   | 5         |
| <b>2.2. Оборудование каналов СИ и экспериментальных станций.</b>  | <b>7</b>  |
| 2.2.1. Системы модификации первичного пучка СИ.   | 7         |
| 2.2.2. Детекторы рентгеновского излучения.  | 9         |
| <b>2.3. Основы теории спектроскопии рентгеновского поглощения.</b>  | <b>10</b> |
| 2.3.1. Каналы взаимодействия рентгеновского излучения с веществом и классификация рентгеновских методов.              | 10        |
| 2.3.2. Характер зависимости коэффициента поглощения рентгеновского излучения от энергии излучения.                    | 12        |
| 2.3.3. Основы теории XANES-спектроскопии.   | 14        |
| 2.3.4. Основы теории EXAFS-спектроскопии.   | 16        |
| <b>3. ИЗМЕРЕНИЕ EXAFS- И XANES-СПЕКТРОВ НА СТАНЦИИ «СТРУКТУРНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ» КЦСИИИТ.</b>                        | <b>18</b> |
| <b>3.1. Характеристики источника СИ.</b>  | <b>18</b> |
| <b>3.2. Общая схема станции «СТМ» («Структурное материаловедение»).</b>   | <b>22</b> |
| <b>3.3. Блок формирования пучка.</b>  | <b>23</b> |
| 3.3.1. Монохроматор.  | 23        |
| 3.3.2. Коллимирующие щели.  | 24        |
| 3.3.3. Мониторы положения и интенсивности пучка.  | 24        |
| <b>3.4. Блок XAFS-спектроскопии.</b>  | <b>24</b> |
| <b>3.5. Устройство in situ ячейки и дополнительные возможности при проведении эксперимента.</b>                       | <b>25</b> |
| <b>3.6. Камера малоуглового рассеяния.</b>  | <b>27</b> |
| <b>3.7. Детекторы рентгеновского излучения.</b>   | <b>28</b> |
| <b>3.8. Система управления.</b>   | <b>29</b> |
| <b>4. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ АПАТИТА МЕТОДАМИ EXAFS- И XANES-СПЕКТРОСКОПИИ.</b>         | <b>30</b> |
| <b>4.1. Кальциевые и стронциевые соединения со структурой апатита, содержащие ионы меди в гексагональных каналах.</b> | <b>30</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>4.2. Методика измерения спектров XANES и EXAFS на станции «СТМ».</b> | <b>31</b> |
| 4.2.1. Заполнение ионизационных камер газовыми смесями.                 | 32        |
| 4.2.2. Порядок включения установки.                                     | 35        |
| 4.2.3. Калибровка монохроматора.  | 36        |
| 4.2.4. Установка образца.   | 37        |
| 4.2.5. Задание параметров для сканирования.                             | 38        |
| 4.2.6. Запуск измерения.  | 39        |
| <b>4.3. Интерпретация спектров XANES.</b>                               | <b>39</b> |
| <b>4.4. Интерпретация EXAFS-спектров.</b>                               | <b>42</b> |
| <b>4.5. Примеры измерения и обработки спектров XANES и EXAFS.</b>       | <b>48</b> |
| <b>5. РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.</b>                                     | <b>51</b> |

## 1. Введение.

В ходе выполнения данной задачи автор работал на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения. В настоящее время трудно представить себе научную деятельность в области химии или материаловедения без использования рентгеновских методов исследования материалов: широко используется дифракция рентгеновских лучей на монокристаллах (для решения структуры) и порошках (для уточнения структуры методом Ритвельда и для ставшего рутинным фазового анализа). В последнее время активно развиваются такие неразрушающие методы анализа локального окружения, как EXAFS- и XANES-спектроскопия. Данные методы позволяют получать уникальную информацию об исследуемом материале. Кроме того, с их помощью оказывается возможным исследовать материалы, не обладающие дальним порядком (стекла, жидкости, аморфные вещества). Однако, в этих методах необходимо сканирование по энергии, что исключает рентгеновскую трубку как источник рентгеновского излучения. Относительно недавно появившиеся синхротронные источники позволяют получать существенно более интенсивные пучки рентгеновского излучения и ощутимо улучшить показатели рентгеновских методик. Кроме того, синхротронное излучение характеризуется непрерывным спектром, что позволяет реализовывать спектроскопические методы анализа.

Синхротронные источники являются гигантскими (и, соответственно, очень дорогостоящими) сооружениями, поэтому их количество относительно невелико. Тем не менее, в мире уже построено и действует несколько десятков синхротронных источников, которые обычно работают в режиме коллективного пользования. В России на данный момент функционирует два крупных центра: в Новосибирске и Москве (на базе Курчатовского центра синхротронного излучения и нанотехнологий). Таким образом, данная установка является в некотором смысле уникальной и позволяет реализовывать такие редкие методики, как XANES и EXAFS.

## 2. EXAFS- и XANES-спектроскопия.

Все многообразие рентгеновских методов исследования материалов можно разделить на несколько основных групп: рентгеновская дифракция, рентгеноспектральные методы, методы прямой визуализации. Дифракция рентгеновских лучей активно и довольно давно используется для идентификации фаз (рентгенофазовый анализ) и определения кристаллической структуры веществ. Толчком для развития методов рентгеновской спектроскопии (в частности, EXAFS- и XANES-спектроскопии) послужило появление синхротронных источников, обеспечивающих пучки достаточной интенсивности. Данные методы позволяют исследовать локальное окружение атомов (в пределах нескольких координационных сфер).

### 2.1. Синхротронное излучение.

#### 2.1.1. Характеристики интенсивности электромагнитного излучения.

Для сравнения качества различных источников рентгеновского излучения остановимся на характеристиках интенсивности рентгеновского (или любого электромагнитного) излучения. Наиболее очевидной характеристикой интенсивности пучка является **полный поток** фотонов – количество фотонов, излучаемое всем источником в единицу времени (единица измерения [фотон/с]). Эта характеристика в первую очередь важна, если *облучаемый образец больше площади пучка* и подвергается воздействию *всех* излучаемых фотонов. Если образец *меньше площади пучка* и облучается *не всеми* излучаемыми фотонами, то стоит учитывать не полный поток, а **плотность потока** фотонов – количество фотонов, проходящих в единицу времени через единицу площади образца ([фотон/с·мм<sup>2</sup>]). Эта характеристика, кроме того, важна при оценке тепловых и радиационных нагрузок на различные конструкционные элементы прибора, подвергающиеся воздействию пучка фотонов.

Данные величины хорошо подходят для характеристики интенсивности не расходящегося пучка. Если же фотоны в пучке движутся не параллельно, то плотность потока будет существенно уменьшаться при удалении от источника, что требует пересчета величин при изменении геометрии эксперимента. Поскольку абсолютно параллельный пучок получить невозможно, вводится величина, называемая **светимостью** (или силой излучения) – поток фотонов, приходящийся на единицу телесного угла ([фотон/с·мрад<sup>2</sup>]). Эта величина остается постоянной при удалении от источника даже для расходящегося пучка. Надо отметить, что пучок синхротронного излучения представляет собой плоский веер, поэтому часто светимость для него интегрируют по вертикальному

раствору всера, получая постоянную для всего всера величину, измеряемую в фотонах/с·мрад.

Поскольку в спектральных методах исследования используется не весь пучок, а лишь его узкая спектральная полоса, то используется величина, называемая **спектральной светимостью**, которая представляет собой светимость, рассчитанную для полосы шириной 0,1% от используемой энергии.

При помощи рассмотренных выше величин удобно характеризовать интенсивность пучка, но не источника. Для характеристики источника используются **яркость** и **спектральная яркость** источника. Эти величины характеризуют светимость пучка, получаемую с единицы площади источника ( $[\text{фотон}/\text{с} \cdot \text{мрад}^2 \cdot \text{мм}^2]$ ).

Именно яркость источника наиболее полно характеризует его качество. Сихротронное излучение почти на 10 порядков превосходит по яркости излучение рентгеновской трубки (рис. 1).

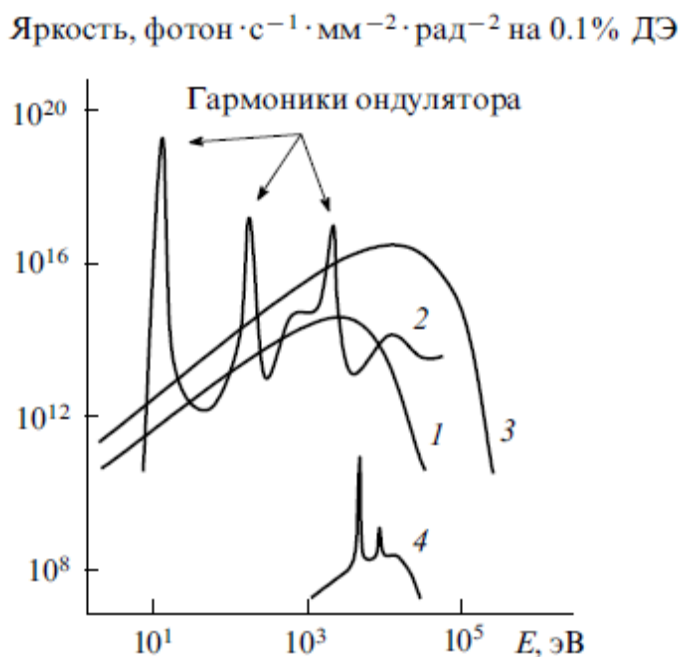


Рис. 1. Спектр излучения поворотного магнита (1), ондулятора (2), вигглера (3), рентгеновской трубки (4).

### 2.1.2. Особенности синхротронного излучения.

Синхротронное излучение — это магнитотормозное излучение релятивистских частиц, движущихся в постоянном магнитном поле по круговой орбите. Фотоны (в том числе и рентгеновского диапазона) излучаются и нерелятивистскими частицами, движущимися в постоянном магнитном поле — такое излучение называется

циклотронным. Однако циклотронное излучение распределено в пространстве практически равномерно, в то время как синхротронное излучение сконцентрировано в узком пучке в направлении движения частиц (так называемый прожекторный эффект), что, естественно, способствует повышению яркости пучка.

Синхротронное излучение оказывается сколлимированным в узком конусе с углом раствора порядка  $1/\gamma$  (где  $\gamma$  – Лоренцовский фактор, характеризующий отношение полной энергии релятивистской частицы к ее энергии покоя), что составляет величину около 50 угловых секунд для электронов с энергией 2 ГэВ (типичное значение для синхротронных источников второго поколения). Поскольку наблюдатель, смотрящий на орбиту движения частиц, видит не точку, равную размеру одной частицы, а некоторый конечный участок ее орбиты, то для него излучение распределено в форме почти плоского веера, направленного перпендикулярно вектору центростремительного ускорения и по ходу излучающего электрона.

Таким образом, синхротронное излучение обладает целым рядом особенностей по сравнению с излучением рентгеновских трубок:

- высокая яркость излучения (определяемая точечным характером источника (сгустка в накопителе) и направленностью генерируемого рентгеновского пучка);
- непрерывный спектр излучения, позволяющий варьировать длину волны для эксперимента, а также проводить сканирование по энергии (что необходимо для методик рентгеновской спектроскопии);
- поляризация рентгеновского излучения (рентгеновское излучение из поворотных магнитов полностью линейно поляризовано в плоскости орбиты электронов в накопительном кольце);
- временная структура пучка (электроны при движении в накопительном кольце разбиваются на так называемые «банчи»), что позволяет исследовать динамику процессов.

### **2.1.3. Принципиальная схема источника синхротронного излучения.**

Для получения синхротронного излучения необходимы заряженные частицы, движущиеся по круговой орбите в постоянном магнитном поле. Общая схема синхротрона представлена на рис. 2.

В качестве заряженных частиц в синхротроне, как правило, используются электроны. Возможно использование и других заряженных частиц: например, позитронов или протонов. Однако получение позитронов является более сложным процессом, нежели

электронов, а протоны существенно тяжелее электронов и, соответственно, требуют больших энергий для разгона до релятивистских скоростей.

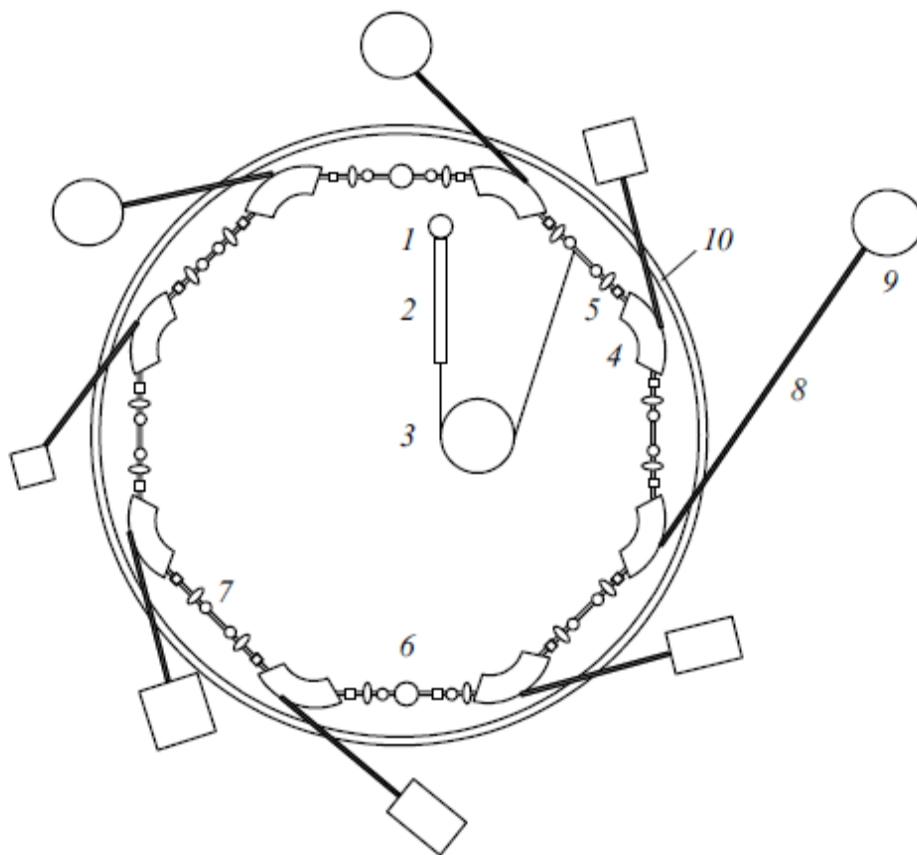


Рис. 2. Принципиальная схема источника синхротронного излучения.

В качестве источника электронов (1) обычно используется мощная электронная пушка, работающая на эффекте термоэлектронной эмиссии. Испущенные электроны попадают в линейный (линак) (2) или кольцевой (бустер) (3) предускоритель, из которого инжектируются собственно в накопительное кольцо, представляющее собой несколько линейных участков, чередующихся с поворотными магнитами. В камере накопительного кольца поддерживается достаточно глубокий вакуум ( $10^{-9}$ - $10^{-10}$  Торр) во избежание потерь энергии на рассеивание электронов на молекулах воздушной среды.

Электроны движутся по линейной траектории, которая поворачивается в поворотных магнитах (4). При прохождении поворотных магнитов электронами испускается синхротронное излучение. Для фокусировки электронного пучка используется система магнитных линз (5). При испускании синхротронного излучения электроны теряют некоторую энергию, которая восполняется при прохождении системы радиочастотных резонаторов (6).

Синхротронное излучение выводится сквозь стену биозащиты (10) по специальным прямолинейным каналам (8), в которых также поддерживается глубокий вакуум. Пучки



синхротронного излучения в дальнейшем используются в работе приборов на специализированных станциях (9). На каждом накопительном кольце, как правило, работает несколько десятков различных станций.

Для улучшения характеристик синхротронного излучения возможно встраивание на прямолинейных участках специальных устройств (7), представляющих собой систему чередующихся магнитов. В зависимости от количества используемых магнитов и величины магнитного поля в данных устройствах различают так называемые шифтеры, вигглеры, ондуляторы. Электромагнитное излучение, получаемое в данных устройствах при прохождении заряженных частиц по сильно искривленным траекториям в переменном магнитном поле, называется ондуляторным (в отличие от синхротронного). Оно обладает большей яркостью и зачастую имеет существенно отличающиеся физические характеристики (рис. 1).

## 2.2. Оборудование каналов СИ и экспериментальных станций.

### 2.2.1. Системы модификации первичного пучка СИ.

Накопительное кольцо с системой поворотных магнитов обеспечивает получение пучка синхротронного излучения, однако для использования его в различных методах исследования материалов, как правило, необходима дальнейшая работа с пучком: его коллимация, монохроматизация, фокусировка.

Коллимация пучка осуществляется при помощи систем шторок и щелей. Для зондирования образца требуется вырезание узкой части первичного пучка. Естественно, при этом приходится жертвовать существенной частью первичного потока.

Для фокусировки пучка используются различные элементы рентгеновской оптики (рис. 3): рентгеновские зеркала, брэгг-френелевские линзы, фокусирующие многослойные зеркала, сужающиеся микрокапилляры.

Изогнутые рентгеновские зеркала скользящего падения представляют собой подложку (например, кремниевую или стеклянную), покрытую тонким очень гладким слоем неокисляющегося металла (Rh, Pt). Зеркала обеспечивают увеличение интенсивность рентгеновского пучка на 1-2 порядка за счет уменьшения его поперечного сечения.

Использование сужающихся микрокапилляров позволяет получить пучки с поперечным сечением порядка 10 нм, однако это сопровождается высокой расходимостью пучка за область фокуса.

Во многих методах используется монохроматическое, а не непрерывное излучение, что требует монохроматизации первичного пучка. Особенно важной монохроматизация

является для спектральных методов (EXAFS, XANES), в которых проводится сканирование по энергии. Наиболее распространенными монохроматорами являются так называемые «бабочки» - монокристаллы с прорезью (рис. 4а).

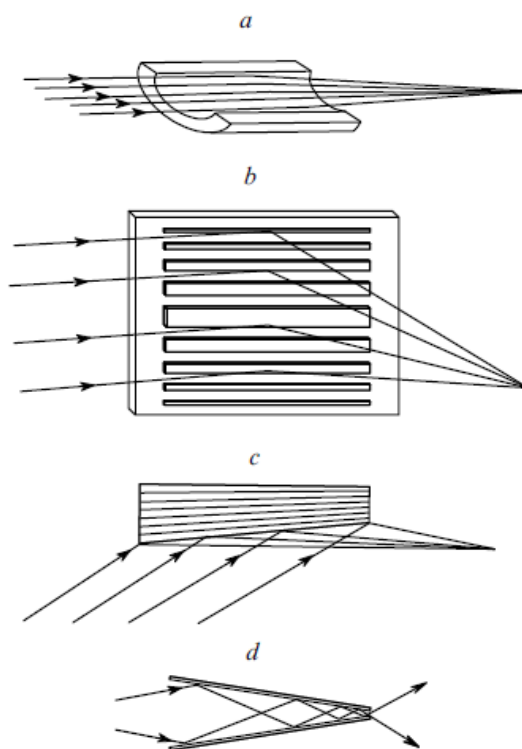


Рис. 3. Основные типы рентгенооптических элементов для коллимации и фокусировки СИ.

*a* – рентгеновское зеркало; *b* – брэгг-френелевская линза; *c* – фокусирующее многослойное зеркало; *d* – сужающийся микрокапилляр.

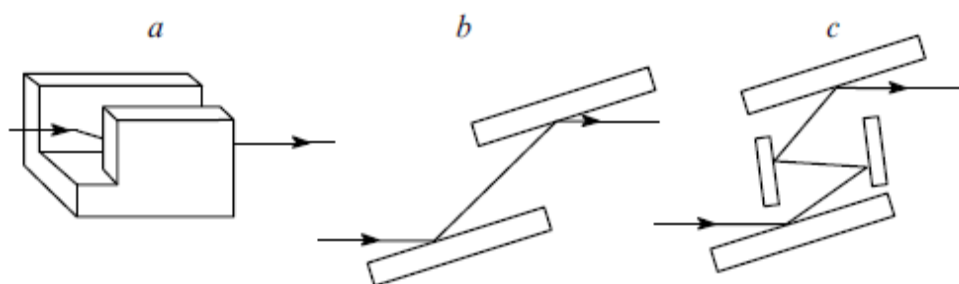


Рис. 4. Примеры рентгеновских монохроматоров.

*a* – монохроматор-бабочка (монокристалл с прорезью); *b* – двухкристальный монохроматор с независимой подвеской кристаллов; *c* – система вложенных двухкристальных монохроматоров.

Недостатком использования данных монохроматоров является присутствие в его спектре высших гармоник. Однако с этой проблемой можно бороться, используя

рентгеновские зеркала скользящего падения, параметры которых подобраны таким образом, чтобы условие полного внешнего отражения соблюдалось только для основной гармоники. В монохроматорах с двумя независимыми монокристаллами высшие гармоники можно подавить, слегка разъюстировав отражающие плоскости. Недостатком монохроматоров с двумя или большим количеством монокристаллов (рис. 4b,c) является их высокая стоимость и сложность их точной юстировки.

### 2.2.2. Детекторы рентгеновского излучения.

Детекторы рентгеновского излучения можно разделить на точечные (сцинтилляционные счетчики, ионизационные камеры) и координатные (1D и 2D).

Координатные детекторы используются, когда необходимо получать информацию о пространственном распределении рассеянного исследуемым образцом рентгеновского излучения. Это актуально, в первую очередь, в рентгеновской дифракции. Одномерные позиционно чувствительные детекторы представляют собой многоканальные детекторы, составленные из большого количества миниатюрных точечных рентгеновских детекторов (газовых пропорциональных счетчиков). Среди двумерных детекторов наибольшее распространение получили пластинки Imaging Plate, которые запасают энергию при облучении рентгеновским пучком в виде дефектов в чувствительном слое, а затем позволяют считывать информацию при сканировании лазерным лучом за счет вынужденного испускания в видимой области.

В рентгеновских спектральных методах зачастую информация о пространственном распределении рассеянного излучения не так важна, а требуется лишь определить зависимость коэффициента поглощения рентгеновских лучей материалом от энергии падающего пучка, поэтому требуется лишь измерить интенсивность входящего и выходящего пучков, одновременно проводя сканирование по энергии. Для решения этой задачи достаточно сравнить показания точечных рентгеновских детекторов, расположенных перед и за образцом.

К точечным рентгеновским детекторам относятся сцинтилляционные счетчики, ионизационные камеры и полупроводниковые детекторы. В сцинтилляционных счетчиках при прохождении рентгеновского излучения возникают вспышки света, которые затем могут быть преобразованы в электрический сигнал. Ионизационные камеры фактически представляют собой конденсатор, заполненный рабочим газом. При прохождении рентгеновского излучения конденсатор пробивается, и в цепи возникает ток, в широкой области пропорциональный интенсивности прошедшего рентгеновского излучения. Действие полупроводниковых детекторов основано на возникновении каскада

электронно-дырочных пар при облучении их рентгеновским пучком. Полупроводниковые детекторы характеризуются высоким энергетическим разрешением и могут применяться, когда требуется определить спектральный состав пучка.

## 2.3. Основы теории спектроскопии рентгеновского поглощения.

### 2.3.1. Каналы взаимодействия рентгеновского излучения с веществом и классификация рентгеновских методов.

При облучении материала рентгеновским излучением возможен ряд процессов: отражение и преломление первичного излучения, поглощение рентгеновских лучей веществом и сопутствующие этому вторичные эффекты, процессы упругого и неупругого рассеяния. Сечения различных процессов для различных энергий фотонов на примере атома углерода приведены на рис. 5.

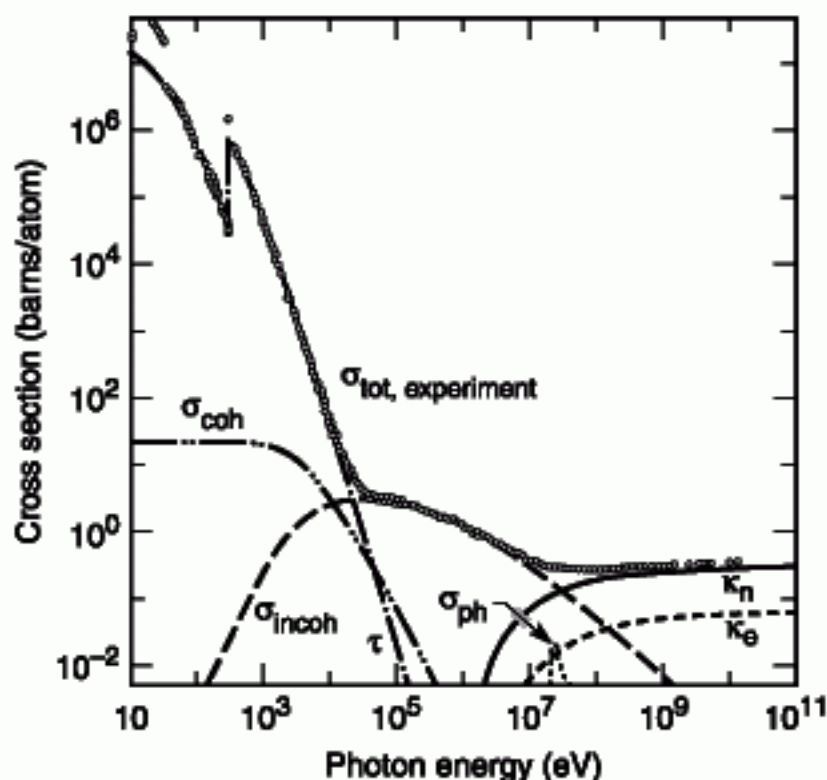


Рис. 5. Сечения различных процессов взаимодействия фотонов с веществом (для свинца).  $\sigma_{tot}$  - полное сечение взаимодействия;  $\tau$  - фотоионизация (электронное поглощение);  $\sigma_{coh}$  - упругое рассеяние (томсоновское);  $\sigma_{incoh}$  - неупругое рассеяние (комптоновское);  $\sigma_{ph}$  - ядерное поглощение;  $\kappa_n$  - создание электрон-позитронных пар на ядрах;  $\kappa_e$  - рождение электрон-позитронных пар ( $E\gamma > 1.1$  МэВ).

Процессы отражения и преломления не позволяют получить какую-либо информацию о материале, поскольку излучение не взаимодействует с веществом. Эти

эффекты широко используются в рентгеновской оптике и монокристалльных монохроматорах.

При упругом (Томсоновском) рассеянии меняется направление импульса падающего излучения, но сохраняется его абсолютная величина и энергия. Следовательно, рассеянное на различных атомах рентгеновское излучение оказывается когерентным, и возможно возникновение дифракции. При наличии в твердом теле трансляционной симметрии появляются дифракционные максимумы в определенных направлениях, что позволяет получать информацию о симметрии элементарной ячейки исследуемого материала. На этом эффекте основаны широко используемые в химии и материаловедении дифракционные методы.

При неупругом (комптоновском) рассеянии падающее излучение теряет часть своей энергии, в результате чего нарушается когерентность рассеянных волн. Неупругие потери энергии фотонов рентгеновского излучения связаны с возбуждением коллективных колебаний ядер атомов в кристаллической решетке (фононные колебания) или носителей заряда (электронов и дырок) – плазмонов, созданием электронно-дырочных пар.

Вещество, облучаемое рентгеновскими фотонами с энергией, сравнимой с энергией ионизации атомов, способно поглощать данное излучение. Как правило, процесс поглощения сопровождается фотоэффектом (выбиванием электронов с основных уровней), в результате чего на внутренних уровнях возникает дырка. Данное состояние крайне неустойчиво и в течение  $10^{-15}$ - $10^{-16}$  с релаксирует за счет перехода электронов с внешних уровней на освободившееся место. При этом на вышележащих уровнях образуется вакансия, что, в свою очередь, вызывает аналогичные процессы. Излишки энергии при этом теряются за счет процессов рентгеновской флуоресценции и выбивания Оже-электронов.

Таким образом, при поглощении веществом рентгеновского излучения наблюдаются процессы фотоэффекта, выбивания Оже-электронов и рентгеновской флуоресценции. Распределение излучаемых объектов по энергии характеристично и позволяет получить информацию об электронных уровнях в твердом теле. На данных эффектах основаны такие методы как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), рентгеновская флуоресцентная спектроскопия (РФС), Оже-электронная спектроскопия (ОЭС). Правда, данные методы позволяют получить информацию лишь о тонком приповерхностном слое (в несколько атомных слоев).

Сам спектр поглощения рентгеновского излучения веществом также чувствителен к строению электронных оболочек атомов и их локальному окружению. На анализе спектра поглощения основаны такие методы, как XANES и EXAFS-спектроскопия.

### 2.3.2. Характер зависимости коэффициента поглощения рентгеновского излучения от энергии излучения.

Интенсивность прошедшего рентгеновского излучения экспоненциально падает с толщиной образца, что можно описать выражением

$$I_x = I_0 \exp(-\mu x), \quad (1)$$

где  $I_x$  – интенсивность прошедшего пучка,  $I_0$  – интенсивность входящего излучения,  $x$  – толщина образца,  $\mu$  – линейный коэффициент поглощения. Когда энергия рентгеновского фотона приближается к энергии связи глубокого внутреннего уровня атома, в материале происходит резкий рост коэффициента поглощения. Для изолированного атома коэффициент поглощения уменьшается монотонно, а для веществ, находящихся в конденсированном состоянии, за краем поглощения наблюдается тонкая структура, имеющая осциллирующий характер (рис. 6).

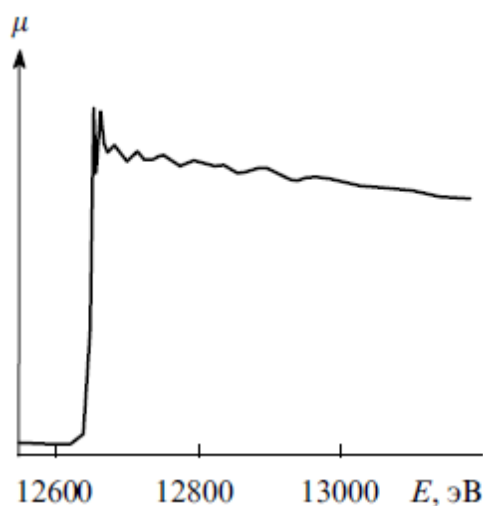


Рис. 6. Типичный спектр коэффициента рентгеновского поглощения в области К-края.

Физической причиной тонкой осциллирующей структуры является интерференция первичной волны фотоэлектрона со вторичными волнами, возникающими при ее рассеянии на атомах окружения (рис 7).

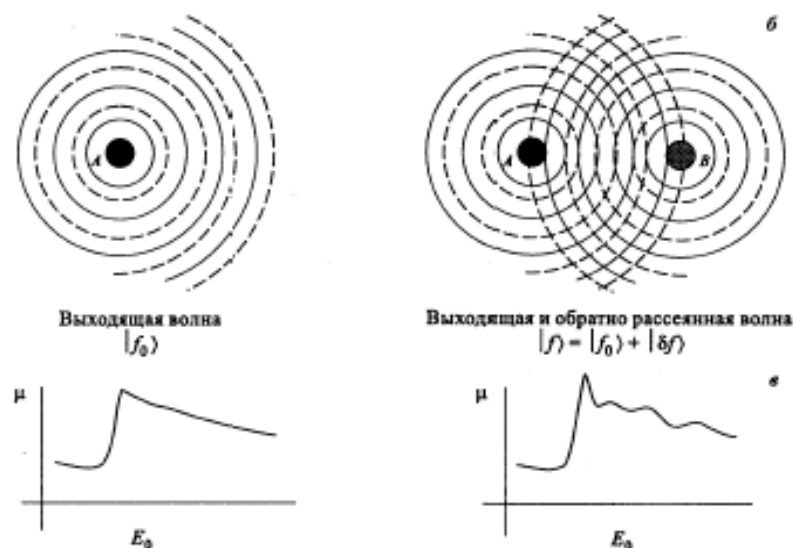


Рис. 7. (а) Выходящая волна, соответствующая свободному электрону и интерференция выходящей (вторичной) рассеянной волны (б) зависимость поглощения рентгеновского излучения при отсутствии рассеяния соседними атомами и с учётом рассеяния

Различие поведения фотоэлектронов с разной энергией в процессе рассеяния является причиной того, что тонкую структуру спектров поглощения приходится делить на две части (рис. 8):

1. низкоэнергетическую область, называемую *ближней, или околопороговой, тонкой структурой* – *XANES* (X-ray absorbtion near edge structure), которой соответствует энергия фотоэлектронов до  $\sim 30$  эВ (а в отдельных случаях до 50 эВ), где существенным оказывается многократное рассеяние;
2. высокоэнергетическую область, называемую *протяженной, или дальней, тонкой структурой* – *EXAFS* (Extended X-ray absorbtion fine structure), где главный вклад в поглощение дает однократное рассеяние фотоэлектрона.

Графики соответствуют модельным спектрам тонкой структуры поглощения для приведенных моделей и показывают, что изменение симметрии (углового распределения) атомов, окружающих поглощающий атом в веществе, влияет на характер спектра в области XANES, тогда как спектр в области EXAFS остается неизменным.

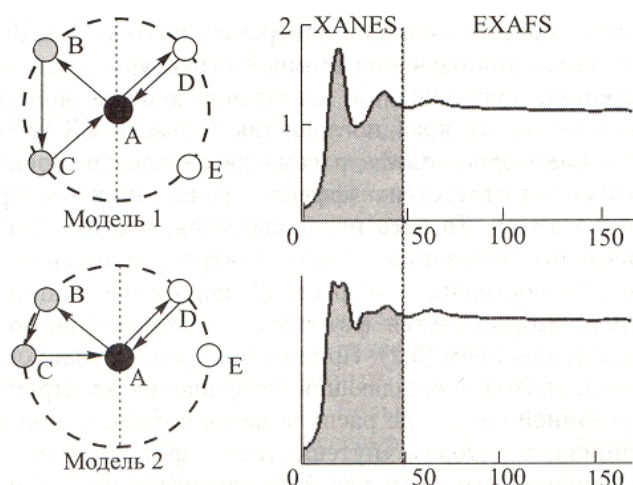


Рис. 8. Сопоставление двух областей рентгеновского поглощения на примере модельного двухатомного или одноатомного вещества. Слева приведены две модели расположения атомов в ближайшей к основному атому координационной сфере.

### 2.3.3. Основы теории XANES-спектроскопии.

К области XANES-спектроскопии относятся область края поглощения, предкраевая область (около 25 эВ до порога поглощения) и область до 30-50 эВ выше скачка поглощения (рис. 9). Особенностью механизма XANES является то, что в нем принимают участие фотоэлектроны с длиной волны порядка расстояния между центральным атомом и его ближайшим соседом, тогда как в механизме EXAFS действуют фотоэлектроны с более короткой длиной волны.

Большая длина свободного пробега фотоэлектронов с кинетической энергией, соответствующей интервалу XANES, приводит к неизбежному многократному рассеянию на атомах, окружающих поглощающий центральный атом. В режиме XANES в процесс рассеяния вовлекается существенно большее количество атомов окружения, чем в режиме EXAFS, причем в рассеянии участвуют атомы не только из первой координационной сферы, но и из сфер, находящихся на значительных расстояниях от поглощающего атома.

Анализ спектров XANES позволяет получать информацию о локальной геометрии расположения атомов вокруг поглощающего атома, в том числе и о валентных углах, которые слабо влияют на спектр EXAFS. Положение края поглощения на абсолютной энергетической шкале очень чувствительно к степени окисления поглощающего атома (рис. 10).

Поскольку скачок поглощения в спектре XANES очень интенсивен, то спектр можно измерять даже с разбавленных образцов. Кроме того, спектр находится в относительно узком интервале энергий, что позволяет сократить время измерения.



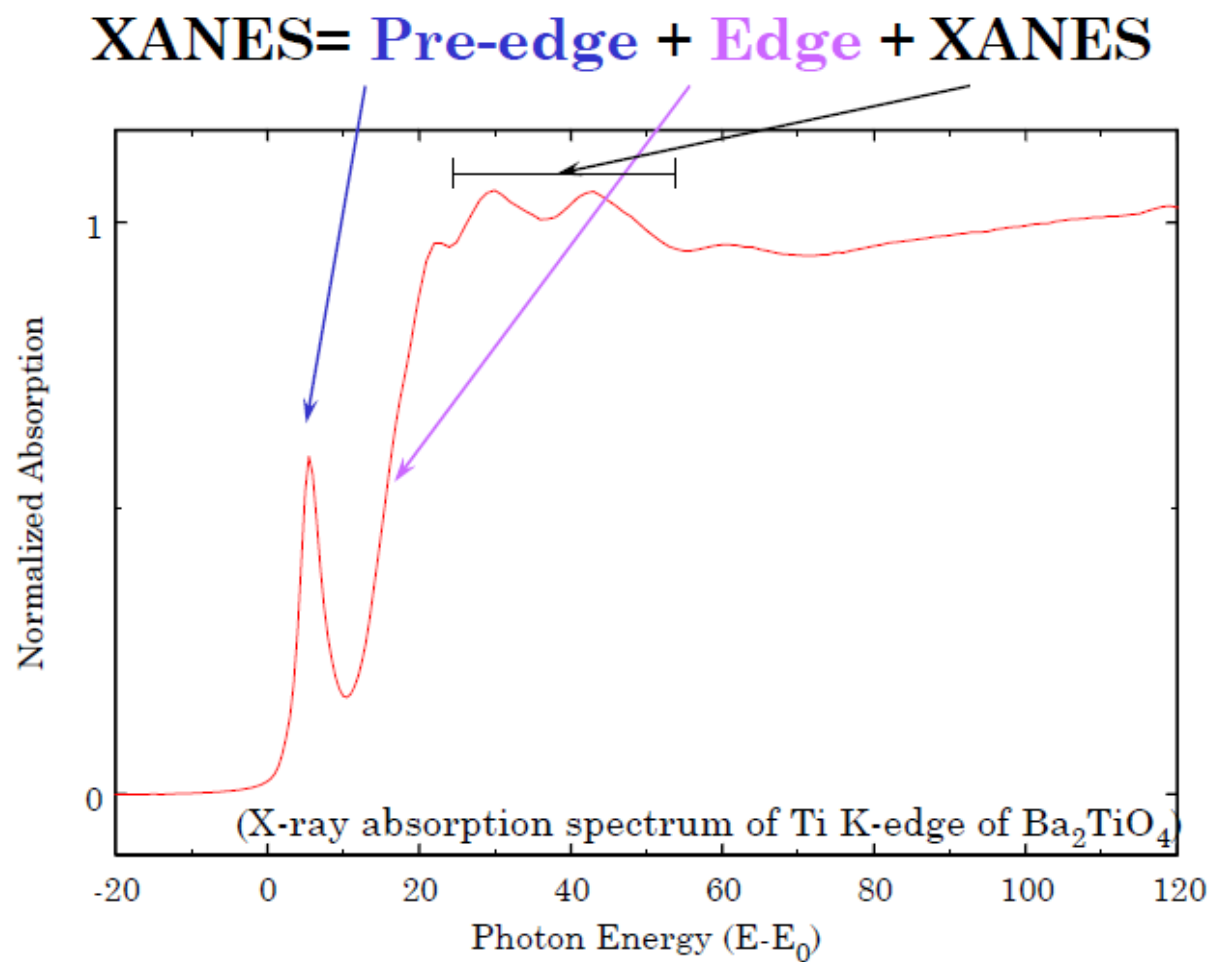


Рис. 9. Типичный спектр XANES: предкраевая область, край поглощения и область XANES.

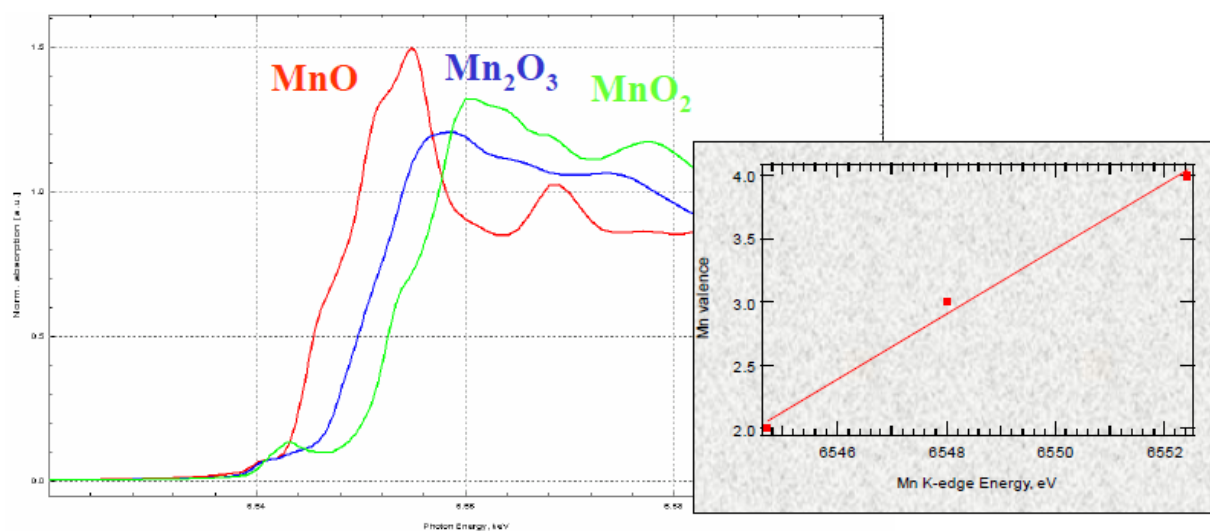


Рис. 10. Линейная зависимость положения края поглощения от степени окисления марганца.

#### 2.3.4. Основы теории EXAFS-спектроскопии.

EXAFS-спектроскопия анализирует осциллирующую часть зависимости коэффициента поглощения от энергии, простирающуюся на 400-2000 эВ за краем поглощения. Физической причиной тонкой осциллирующей структуры является интерференция первичной волны фотоэлектрона с вторичными волнами, возникающими при рассеяниях на атомах окружения. Осциллирующая часть коэффициента поглощения описывается формулой:

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} \quad (2)$$

где  $\mu(k)$  – экспериментально измеренный коэффициент поглощения,  $\mu_0(k)$  – коэффициент поглощения свободного атома,  $k$  – волновой вектор фотоэлектрона (рис. 11).

В гармоническом приближении колебаний атомов для EXAFS-функции получена формула:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{S(k)N_j}{kr_j^2} |f_j(k, \pi)| \sin(2kr_j + \varphi_j(k)) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2r_j/\lambda(k)} \quad (3)$$

Здесь суммирование производится по всем окружающим координационным сферам,  $N_j$  – число атомов в  $j$ -ой сфере,  $S(k)$  – шкальный множитель, учитывающий ненулевую вероятность многоэлектронных процессов,  $r_j$  – расстояние до  $j$ -й сферы,  $f_j(k, \pi)$  – амплитуда рассеяния назад атомами  $j$ -й сферы фотоэлектрона с волновым вектором  $k$ ,  $\sigma_j^2$  – фактор Дебая-Валлера. Фазовый сдвиг вторичной волны складывается из геометрического набега фазы  $2kr_j$ , возникающего на пути до атома  $j$ -й сферы и обратно,  $\varphi_j$  – фазовый сдвиг за счет движения электрона в потенциале соседних атомов,  $\lambda$  – длина свободного пробега электрона до неупругого столкновения.

Из экспериментально полученных спектров EXAFS методом нелинейной подгонки спектра извлекают информацию о  $N$ ,  $r$  и  $\sigma$  для каждой координационной сферы. В качестве исходных данных при этом берутся значения  $f$ ,  $\varphi$  и  $\lambda$ , взятые из квантово-химических расчетов.

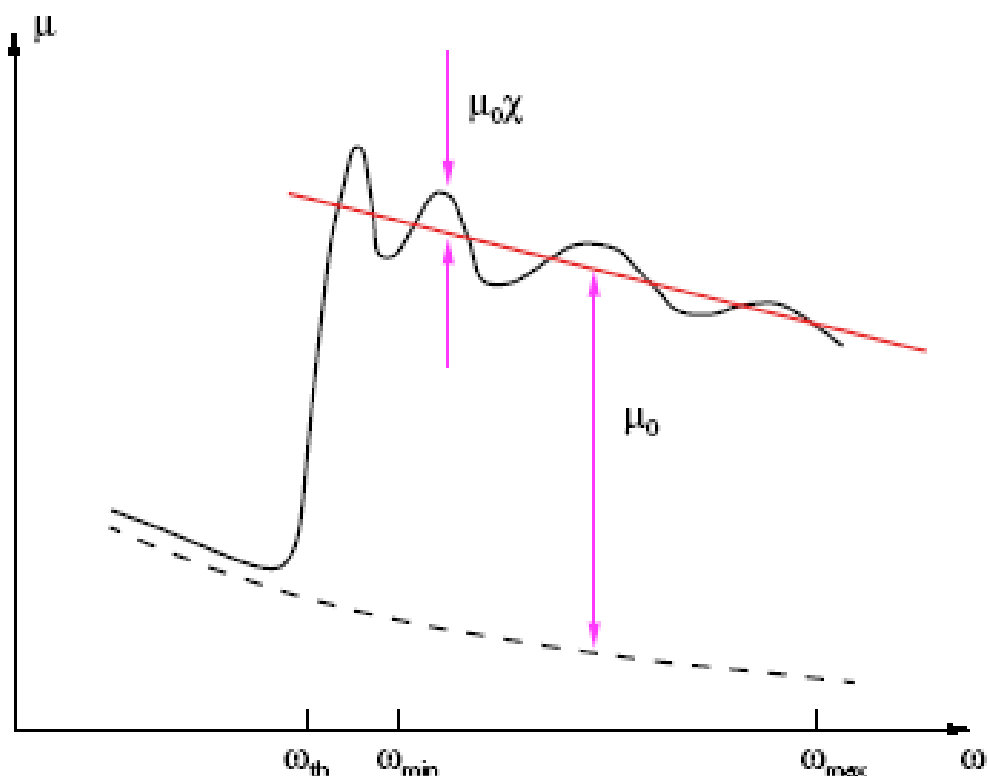


Рис. 11. Зависимость коэффициента поглощения от частоты излучения вблизи порога ионизации внутреннего уровня атома в веществе. Сплошная линия соответствует полному коэффициенту поглощения. Штриховая линия соответствует вкладу в коэффициент поглощения от оболочек с меньшими, чем у рассматриваемой, энергиями ионизации. Красная линия соответствует коэффициенту поглощения, который имеет место в пренебрежении влиянием атомов, окружающих ионизируемый.  $\mu_0$  – вклад в полный коэффициент поглощения от рассматриваемой атомной оболочки в случае свободного атома,  $\mu_0\chi$  – осциллирующая составляющая вклада, обусловленная влиянием атомов окружения,  $\omega_{th}$  – порог ионизации,  $\omega_{min}$ ,  $\omega_{max}$  – границы частотного интервала, в котором наблюдаются EXAFS-осцилляции.

### 3. Измерение EXAFS- и XANES-спектров на станции «Структурное материаловедение» КЦСИиНТ.

#### 3.1. Характеристики источника СИ.

Курчатовский источник синхротронного излучения представляет собой источник второго поколения. Это довольно большое инженерно-техническое сооружение, целиком занимающее средних размеров здание (рис. 12).

Как и на любом источнике СИ (см. рис. 2), на Курчатовском источнике имеются источник электронов, линейный и кольцевой предускорители, накопительное кольцо с каналами выводов СИ на рабочие станции.



Рис. 12. Курчатовский источник синхротронного излучения.

Линейный ускоритель (рис. 13) ускоряет электроны до энергий 100 МэВ. Кольцевой предускоритель «Сибирь-1» (рис. 14), представляющий собой кольцо диаметром 3 м, разгоняет электроны до энергий 450 МэВ и может служить источником СИ в ВУФ-области. Данное излучение используется на 3 экспериментальных станциях. Диаметр основного накопительного кольца «Сибирь-2» (рис. 15) составляет 40 м, получаемые энергии электронов 2,5 ГэВ. По проекту предусмотрено 39 каналов СИ, из которых 24 выводятся из поворотных магнитов, 10 из двух сверхпроводящих вигглеров (рис. 16), 5 из многополюсных слабополевых вигглеров. Основные характеристики накопительного кольца приведены в табл. 1.

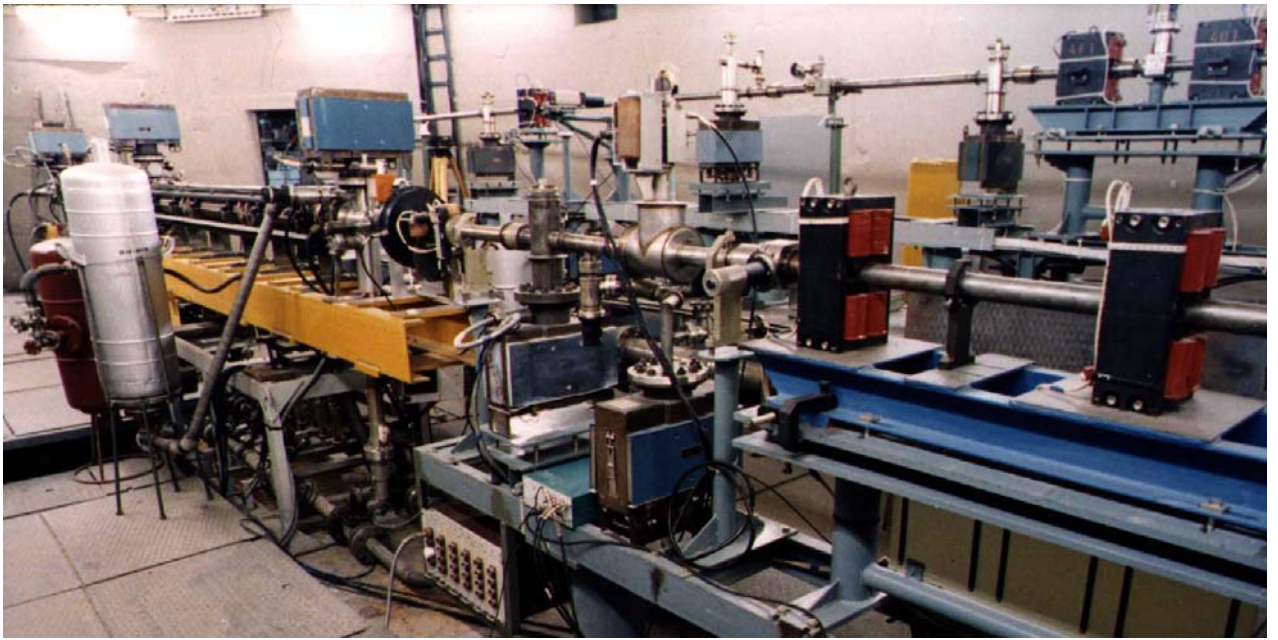


Рис. 13. Линейный предускоритель (линак) КИСИ.



Рис. 14. Кольцевой предускоритель (бустер) «Сибирь-1» КИСИ.





Рис. 15. Накопительное кольцо «Сибирь-2» КИСИ.



Рис. 16. Сверхпроводящий вигглер, установленный на накопительном кольце КИСИ.

Табл. 1. Технические параметры накопительных колец КИСИ.

| Параметры накопительных колец        | «Сибирь-2» | «Сибирь-1» |
|--------------------------------------|------------|------------|
| Энергия, ГэВ                         | 2.5        | 0.45       |
| Макс. ток (однобанчевый режим), мА   | 100        | 150        |
| Макс. ток (многобанчевый режим), мА  | 300        |            |
| Длина орбиты, м                      | 124.13     | 8.68       |
| Критическая энергия, кэВ             | 7.1        | 0.21       |
| Горизонтальный эмиттанс, нм·рад      | 76         | 880        |
| Макс. число каналов СИ               | 24         | 8          |
| Время жизни, ч                       | 10         | 6          |
| Частота ускоряющего поля, МГц        | 181.14     | 34.52      |
| Среднеквадратичная длина банча, см   | 4.4        | 60         |
| Возможное число вставных устройств   | 9          |            |
| Магн. поле в поворотных магнитах, Тл | 1.7        | 1.5        |

Источником СИ на канале 1.3б, на котором работает станция «СТМ», служит поворотный магнит с полем 1,7 Тл. Энергия электронов в накопителе 2,5 ГэВ, средний ток около 70 мА. Такие значения магнитного тока и энергии электронов определяют спектр синхротронного излучения с критической энергией излучения 7,3 кэВ, спектральным потоком  $5 \cdot 10^{12}$  фотонов/с·мрад вблизи максимума спектра и  $\Delta\lambda/\lambda=10^{-4}$ , расходимость пучка  $\sim 0,33$  мрад (FWHM) при 7,3 кэВ. Коллиматор размером  $10 \times 10$  мм<sup>2</sup>, расположенный на выходе канала 1.3б, позволяет использовать горизонтальный веер с углом раствора 0,48 мрад. С учетом бериллиевых окон, расположенных в подводящем канале СИ, общей толщиной 600 мкм, результирующий спектр СИ, получаемый на входе экспериментальной установки, представлен на рисунке 17.

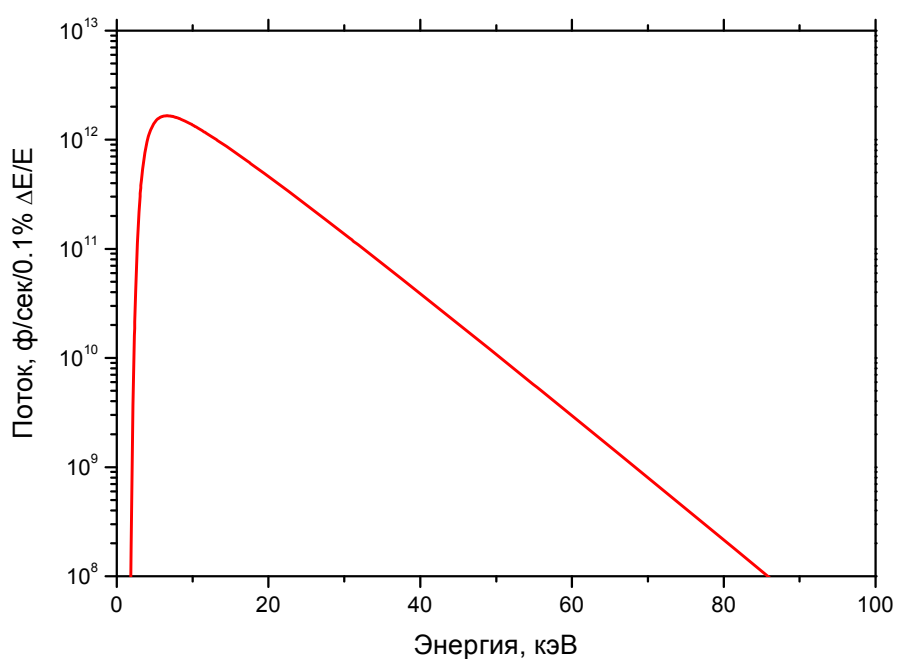


Рис. 17. Спектр СИ, выводимого через канал 1.3б основного накопительного кольца КИСИ.

### 3.2. Общая схема станции «СТМ» («Структурное материаловедение»).

На станции СТМ реализована комбинация нескольких наиболее распространенных рентгеновских синхротронных методик: малоугловое рентгеновское рассеяние (SAXS - Small-angle X-ray scattering), XANES- и EXAFS-спектроскопия. Совокупность аппаратных средств позволяет в пределах одной экспериментальной установки проводить измерения как дифракционными, так и рентгеноспектральными методами и получать разностороннюю информацию об атомной и электронной структуре исследуемого материала.

Схема экспериментальной установки приведена на Рис 18. В конструкции станции СТМ нет рентгенооптической системы фокусировки пучка СИ. Хотя это несколько ограничивает максимальную светосилу установки, но предоставляет свободу выбора энергии монохроматического рентгеновского пучка, его поперечных размеров и пространственного положения в достаточно широких пределах. Такая гибкость важна для оперативной перестройки с одного типа эксперимента на другой, при работе с образцами нестандартной формы и решения многих других экспериментальных проблем.

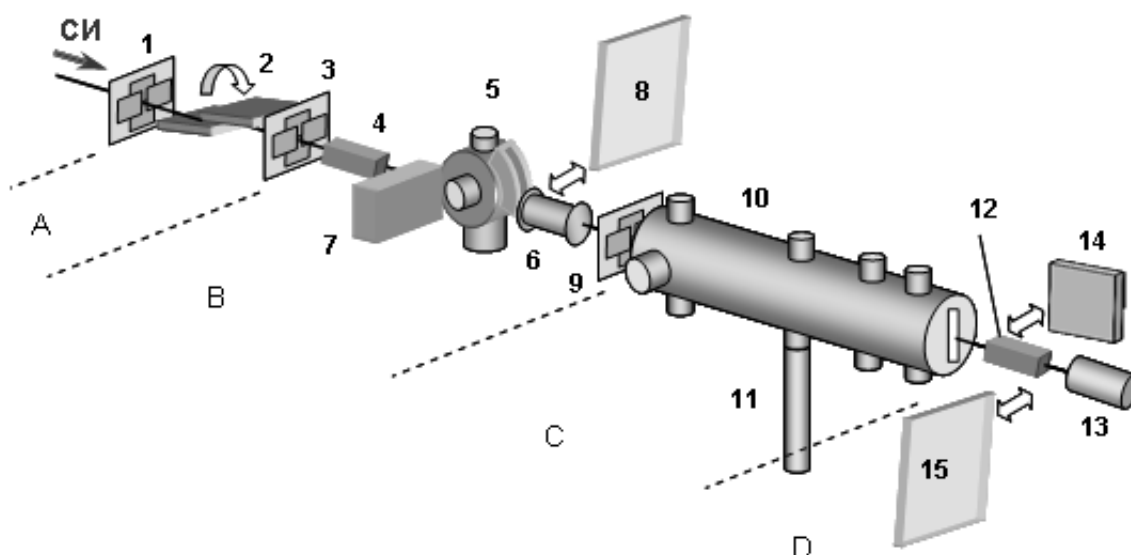


Рис. 18. Принципиальная схема станции СТМ. Установка условно разделена на четыре зоны: А) блок формирования пучка; В) блок камеры образца и XAFS-измерений; С) блок малоуглового рассеяния; D) блок детекторов. 1, 3, 9 – моторизованные коллиматоры; 2 – монохроматор-’бабочка’; 4 – мониторирующая ионизационная камера (воздух); 5 – камера образца (газовая среда + температура); 6 – детектирующая ионизационная камера



(Xe + Ar); 7 – детектор флуоресценции (ДЭЛГ или ФЭУ); 8, 15 – Imaging Plate; 10 – вакуумная камера малоуглового рассеяния; 11 – шлюз ввода образцов; 12 – ионизационная камера контроля поглощения; 13 – видеокамера контроля пучка и положения образца; 14 – линейный координатный детектор.

### 3.3. Блок формирования пучка.

Данный блок формирует пучок синхротронного излучения, подаваемый на образец. В него входят монохроматор, коллимирующие шторки, мониторы положения и интенсивности пучка. Для обеспечения радиационной безопасности этот блок размещен в компактном боксе размером  $450 \times 500 \times 1150$  мм<sup>3</sup> со свинцовыми стенками. Основная часть рассеянного рентгеновского излучения локализована внутри этого бокса, поскольку в него входит «белый» пучок СИ, а выходит монохроматический пучок, интегральная интенсивность которого на 3-5 порядков ниже.

Стандартная система электронной обратной связи УБС (управление, блокировка, сигнализация) не допускает работы с пучком при открытых боковых дверцах бокса. Внутри бокса создается инертная газовая атмосфера благодаря току сухого азота, предотвращающая образование из воздуха под воздействием интенсивного фотонного пучка токсичного и коррозионно-активного озона.

#### 3.3.1. Монохроматор.

Для монохроматизации выходящего из накопительного кольца рентгеновского излучения используется кремниевый монокристалл с ориентацией (111) или (220) в виде моноблока с вырезом («бабочка»), установленный на шаговом двигателе, который обеспечивает три юстировочные степени свободы и одну рабочую вращательную степень свободы, реализующую варьирование угла падения рентгеновского пучка на кристалл с шагом 1". Энергетическое разрешение монохроматора составляет  $\Delta E/E \sim 2 \cdot 10^{-4}$ . Кристалл-монокристалл крепится на блоке вращения с помощью специального медного держателя, непрерывно охлаждаемого проточной водой. Для уменьшения вклада высших гармоник излучения используется метод слабого нарушения параллельности пластин «бабочки» с помощью механической нагрузки верхней пластины. К сожалению, монохроматор не может задать некоторое абсолютное значение энергии, а способен лишь повернуться на определенное количество шагов относительно исходного положения, поэтому имеет смысл проводить измерения с некоторым стандартом.

### 3.3.2. Коллимирующие щели.

Геометрические размеры пучка и его расходимость формируются четырехстворчатыми щелевыми диафрагмами, расположенными до и после монохроматора. Перемещение створок осуществляется с помощью шаговых двигателей. Система моторизованных шторок позволяет варьировать размер и положение пучка, падающего на образец, в интервале 10-3500 мкм с шагом 4,25 мкм, а также осуществлять сканирование пучком фиксированного размера вдоль поверхности образца.

### 3.3.3. Мониторы положения и интенсивности пучка.

Для контроля положения пучка СИ, попадающего в блок формирования пучка (зависящего, в частности, от точной орбиты электронного пучка в накопительном кольце), используется стандартный люминофорный датчик с TV-камерой, который включен в общую систему автоматического контроля положения пучка с обратными связями. Монитором интенсивности монохроматического пучка на выходе из блока формирования пучка служит ионизационная камера с воздушным наполнением.

### 3.4. Блок XAFS-спектроскопии.

Блок В (рис. 19) предназначен для измерения XAFS-спектров или измерения дифракции на образце. Для этого предусмотрена специальная *in situ* ячейка, позволяющая проводить измерения при контролируемой температуре в определенной атмосфере. Однако для измерения XAFS-спектров при обычных условиях *in situ* ячейка не используется, а образец, наклеенный на липкую ленту, просто прикрепляется на выходное окно ячейки.

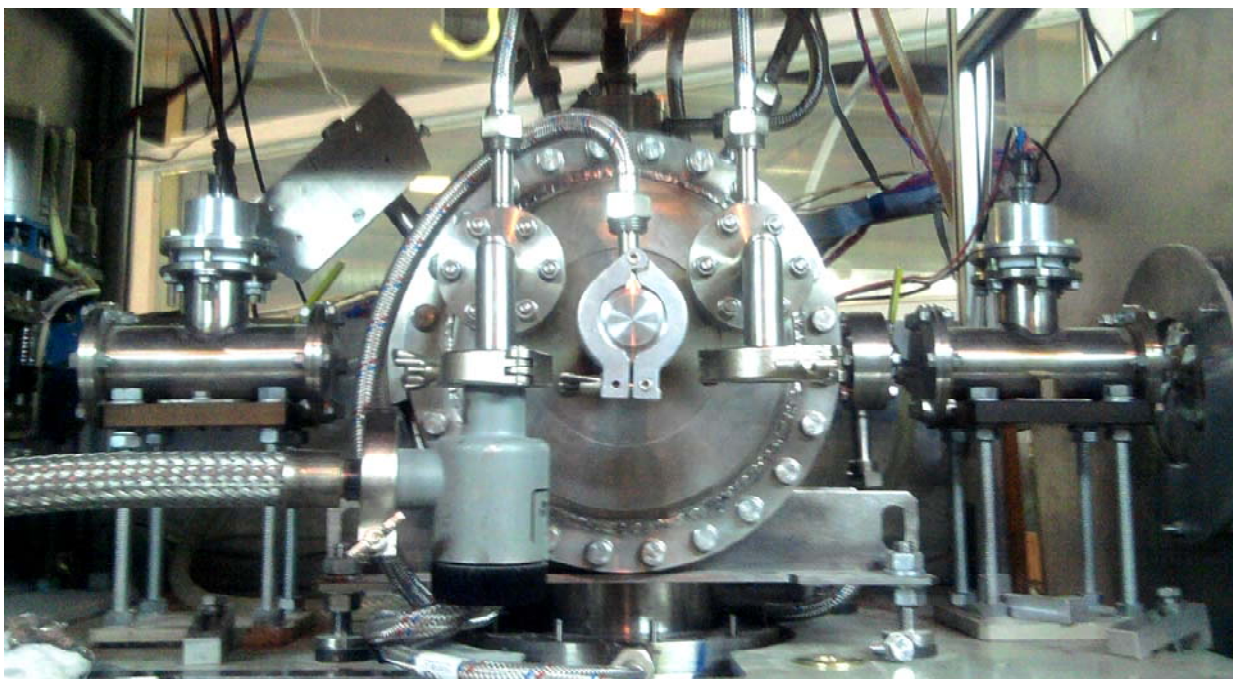


Рис. 19. Внешний вид in situ ячейки.

### 3.5. Устройство in situ ячейки и дополнительные возможности при проведении эксперимента.

Специальная in situ ячейка (рис. 19) позволяет проводить эксперименты с образцами при различных температурах в различных атмосферах. Строение ячейки приведено на рис. 20.

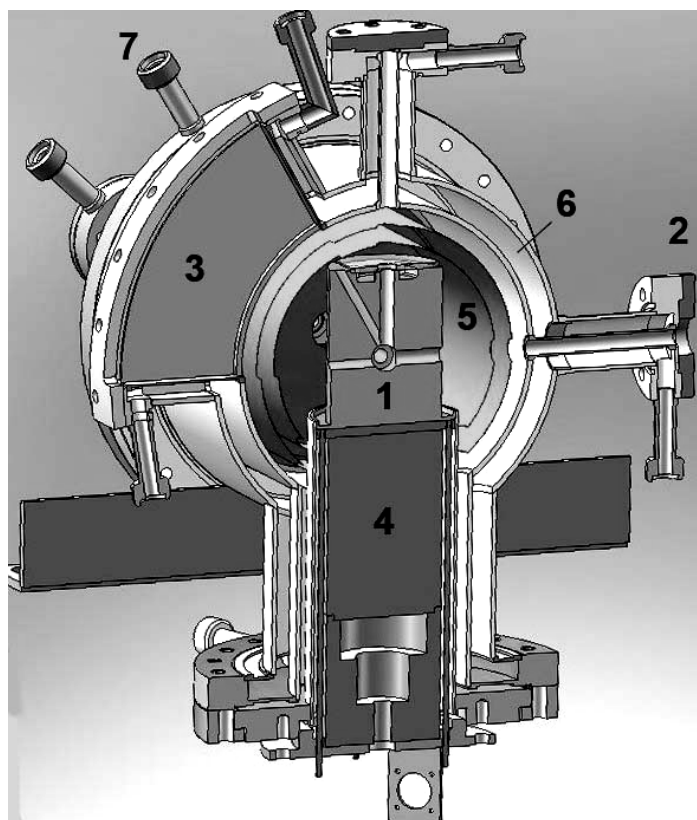


Рис. 20. Схема *in situ* ячейки (в разрезе): 1 – держатель образца в горячем теле, 2 - входное окно, 3 - выходное окно для измерения XRD, 4 - горячее тело, 5 - тепловые экраны, 6 – внешняя двойная стенка ячейки, 7 - напускной патрубок системы водяного охлаждения внешних стенок.

Ячейка предназначена для измерения XAFS-спектров в геометрии на пропускание и диагностику образца методом XRD. При помощи горячего тела температура образца может изменяться в интервале 20-550°C. Температура стабилизируется с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$  с помощью терморегулятора HANYOUNG NX4 (Южная Корея) в сочетании с термопарой хромель-алюмель, расположенной внутри единой с образцом полости горячего тела.

Для повышения температуры используется печь из четырех резистивных нагревателей в виде керамических стержней с обмоткой из нихрома. Для простоты и надежности конструкции печь располагается вне газо-вакуумного объема ячейки и может быть демонтирована без нарушения герметичности ячейки. Термоэлементы работают в температурном диапазоне до 700 °C, что позволяет получать на образце температуру до 550 °C ввиду потерь тепла на теплопроводность и излучение.

Все стенки камеры сделаны полыми с циркулирующей по полостям водой для термостабилизации стенок ячейки. Внутри объема ячейки предусмотрены тепловые экраны, замедляющие теплообмен между стенками камеры и образцом. Входное и выходные окна

камеры выполнены из лавсана и отдалены от горячего тела для предотвращения их перегрева.

Для синхротронных исследований образцов в области предельно низких температур служит специальный криогенный блок на основе гелиевого криокулера замкнутого цикла Sumitomo Heavy Industries (Япония). Он состоит из блока-компрессора и детандерной головки, оканчивающейся холодным пальцем. Эти модули соединены двумя металлорукавами длиной 6 м, создающими единый объем, постоянно заполненный газообразным гелием под давлением  $\sim 1$  атм в выключенном состоянии. При работе компрессора происходит сжатие гелия до давления  $\sim 2$  атм и его охлаждение проточной водой, подаваемой от чиллера при комнатной температуре, давлении 1-1,5 атм и расходе 7-8 литров в минуту. В детандерной головке сжатый гелий в процессе адиабатического расширения отводит тепло от криогенной части (так называемый замкнутый газовый цикл Гиффорда-МакМагона). Детандерная головка криокулера вставляется в вакуумный объем *in situ* камеры вместо системы нагревателей.

Система напуска и контроля газов позволяет создавать в объеме ячейки атмосферу, представляющую собой трехкомпонентную смесь газов контролируемого состава, а также проводить измерения как при атмосферном, так и при пониженном давлении.

При измерении XAFS-спектров интенсивность входящего и прошедшего рентгеновского пучка измеряется при помощи ионизационных камер, расположенных вне ячейки (рис. 19). Для измерения дифракции на образце, находящемся в ячейке, предусмотрено специальное окно, на выходе из которого прикрепляется одномерный детектор.

### 3.6. Камера малоуглового рассеяния.

Для измерения малоуглового рентгеновского рассеяния необходимо создать достаточно большое расстояние образец-детектор, при этом избежав больших потерь интенсивности излучения. Для решения этих целей служит специальная камера, представляющая собой достаточно большую вакуумируемую трубу (рис. 21), в конце которой располагается позиционно-чувствительный детектор рентгеновского излучения (одномерный или двумерный). Шлюзы для ввода образцов расположены на различных расстояниях от детектора, что позволяет измерять рассеяние на различных углах. Как правило, в шлюз вводится кассета, содержащая сразу несколько (до 10) образцов, что ускоряет процесс измерения.





Рис. 21. Вакуумируемая камера малоуглового рассеяния.

### 3.7. Детекторы рентгеновского излучения.

Поскольку положение входящего рентгеновского пучка зависит от точной орбиты электронов в накопительном кольце, которая может слегка изменяться, необходим контроль положения пучка. Для этого используется специальный люминофорный датчик в комбинации с видеокамерой, расположенный перед первой коллимирующей щелью (1 на рис. 18) на выходе из канала 1.3б. Видеокамера передает 15-кратно увеличенный сигнал на монитор. Аналогичный датчик располагается в конце всей установки (13 на рис. 18), что позволяет контролировать однородность образца (отсутствие в нем «дырок»), положение образца по отношению к пучку и степень «толстости» образца.

При получении XAFS-спектров интенсивность рентгеновского излучения измеряется при помощи ионизационных камер, расположенных перед и за образцом (4 и 6 на рис. 18). Как правило, для получения более качественного сигнала мониторирующая камера (4) заполняется воздухом, а измерительная газоплотной средой из инертных газов.

Для регистрации рентгеновской дифракции или малоуглового рассеяния используются одномерные или двумерные позиционно-чувствительные детекторы. В качестве 1D детектора используется линейный координатный газовый детектор ЛКДО производства НПО «Буревестник» (Санкт-Петербург). В качестве 2D детектора используются пластины Imaging Plate. Размер пластины составляет  $200 \times 250 \text{ мм}^2$ , размер пикселя при считывании 25 мкм.

### 3.8. Система управления.

Систему управления можно разделить на две большие части: система управления шаговыми двигателями и система регистрации сигнала. На данный момент на установке используется 17 шаговых двигателей: 12 управляют движением четырехстворчатых шторок (1, 3 и 9 на рис. 18), 4 регулируют положение и движение монокристалльного монохроматора и 1 управляет положением детектора за камерой малоуглового рассеяния. Шторки коллимирующих щелей снабжены концевыми выключателями, ограничивающими возможность их перемещения. 3 двигателя монохроматора регулируют его положение по отношению к пучку, а 1 обеспечивает сканирование по энергии за счет изменения угла падения пучка на пластину монохроматора. Как уже было сказано, положение монохроматора (угол наклона к падающему пучку СИ) контролируется только программным путем – с помощью подсчета количества шагов шагового двигателя.

## 4. Исследование медьсодержащих соединений со структурой апатита методами EXAFS- и XANES-спектроскопии.

### 4.1. Кальциевые и стронциевые соединения со структурой апатита, содержащие ионы меди в гексагональных каналах.

Соединения со структурой апатита хорошо известны и достаточно широко распространены. Наиболее значимыми веществами с такой структурой являются, пожалуй, гидроксоapatит кальция  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  (основной неорганический компонент костной ткани) и фтороapatит кальция  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  (наиболее распространенный фосфатный материал). Особенностью данной структуры является ее способность к широкому ряду ионных замещений. Кроме того, в данной структуре имеются одномерные гексагональные каналы, в которых обычно располагаются гидроксид- или галогенид-ионы. Относительно недавно были получены соединения со структурой апатита, содержащие в гексагональных каналах ионы меди. Интересно, что медь замещает не катионы щелочноземельных металлов, а встраивается в каналы, формально замещая протоны гидроксогруппы. Введение в каналы ионов меди придает соединениям интенсивную окраску (рис. 22).



Рис. 22. Кальциевый, стронциевый и бариевый медьсодержащий гидроксоapatит.

Большой интерес представляет вопрос, в какой форме находится медь в данной структуре. Первоначальные предположения о том, что медь находится в каналах в степени окисления +2 или смеси +1 и +2 противоречат (по крайней мере, частично) экспериментальным фактам. Использование спектроскопии рентгеновского поглощения позволяет продвинуться в понимании данного вопроса.



#### 4.2. Методика измерения спектров XANES и EXAFS на станции «СТМ».

При работе с синхротронным излучением необходимо помнить о радиационной опасности. Канал синхротронного излучения снабжен заслоном, способным перекрывать выходящий из накопительного кольца пучок. Управление заслоном осуществляется оператором станции при помощи системы УБС (управление-блокировка-сигнализация), изображенной на рисунке 23. Для открытия заслона необходимо нажать на кнопку (см. рис.) и удерживать ее в течение нескольких секунд. При открытом заслоне и подающемся пучке загорается красный сигнальный фонарь, при закрытом – зеленый (рис. 24).



Рис. 23. Система управления радиационным затвором.

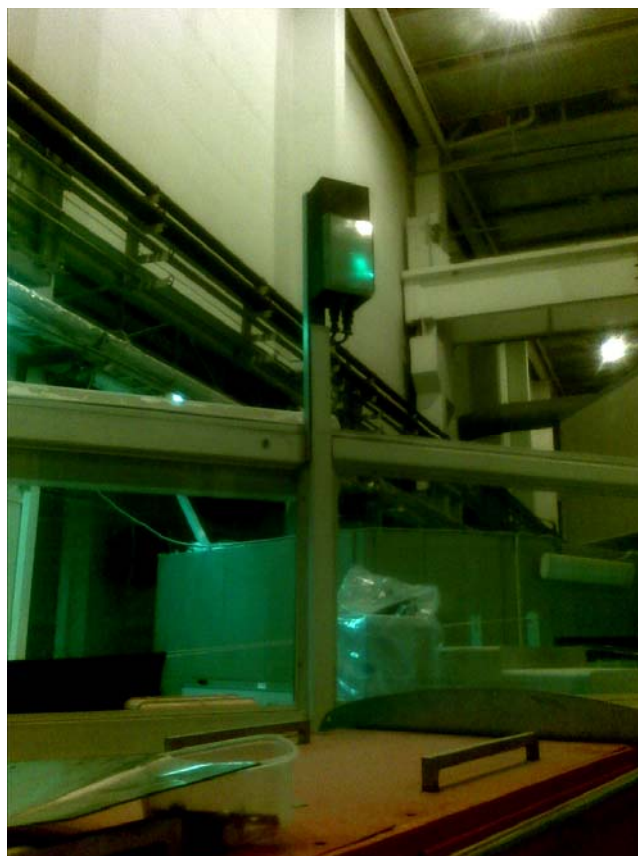


Рис. 24. Сигнальный фонарь статуса радиационного затвора.

Поскольку монохроматор выделяет из падающего пучка лишь узкую полосу, то интенсивность монохроматического пучка на порядки уступает интенсивности белого излучения. Основной поток рентгеновского излучения сконцентрирован в блоке монохроматора, находящемся поэтому в защитном свинцовом коробе. Необходимо помнить об этом и никогда не открывать короб при открытом заслоне.

Ниже приводится методика для измерения спектров XANES и EXAFS на станции «СТМ» КЦСИиНТ.

#### **4.2.1. Заполнение ионизационных камер газовыми смесями.**

Для оптимизации эффективности детектирования рентгеновского излучения различных диапазонов ионизационные камеры следует перед началом измерения спектров XAFS заполнить определенными смесями инертных газов. Из статистических соображений, как правило, выбирается, что камера  $I_0$  должна поглощать 10-15% падающего на нее излучения, а камера  $I_t$  – 75-90% излучения. На данный момент оборудование станции СТМ позволяет использовать для заполнения ионизационных камер следующие газы: гелий, азот, аргон и ксенон. Рекомендуемые смеси газов для различных диапазонов энергий фотонов приведены в таблице 2.

Табл. 2. Состав атмосферы для мониторирующей ( $I_0$ ) и регистрирующей ( $I_t$ ) ионизационной камеры для различных энергий.

| Диапазон энергий фотонов, кэВ | Смесь для $I_0$             | Смесь для $I_t$             |
|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Ниже 5                        | 75% He – 25% N <sub>2</sub> | 100% N <sub>2</sub>         |
| 5-10                          | 100% N <sub>2</sub>         | 50% N <sub>2</sub> – 50% Ar |
| 10-15                         | 75% N <sub>2</sub> – 25% Ar | 75% Ar – 25% Xe             |
| 15-25                         | 100% Ar                     | 25% Ar – 75% Xe             |
| Выше 25                       | 75% Ar – 25% Xe             | 100% Xe                     |

Поскольку скачок поглощения для меди на К-уровне наблюдается при энергии 8,9 кэВ, необходимо выбрать смеси из второй строки таблицы. Для заполнения камер газовыми смесями сначала необходимо при помощи насоса откачать воздух из камер: включить насос, открыть запорный вентиль насоса, открыть напускной вентиль камеры, откачать воздух, контролируя давление по мановакууметру (рис. 25, 26).

Затем надо перекрыть напускной вентиль ионизационной камеры, перекрыть запорный вентиль насоса, отключить насос. После этого можно запускать требуемый газ в камеру: для этого необходимо открыть вентиль газового баллона, напускной вентиль камеры и заполнить ее объем до необходимого парциального давления газа (контроль по мановакууметру), после чего закрыть баллон с газом и повторить операцию с другим компонентом.

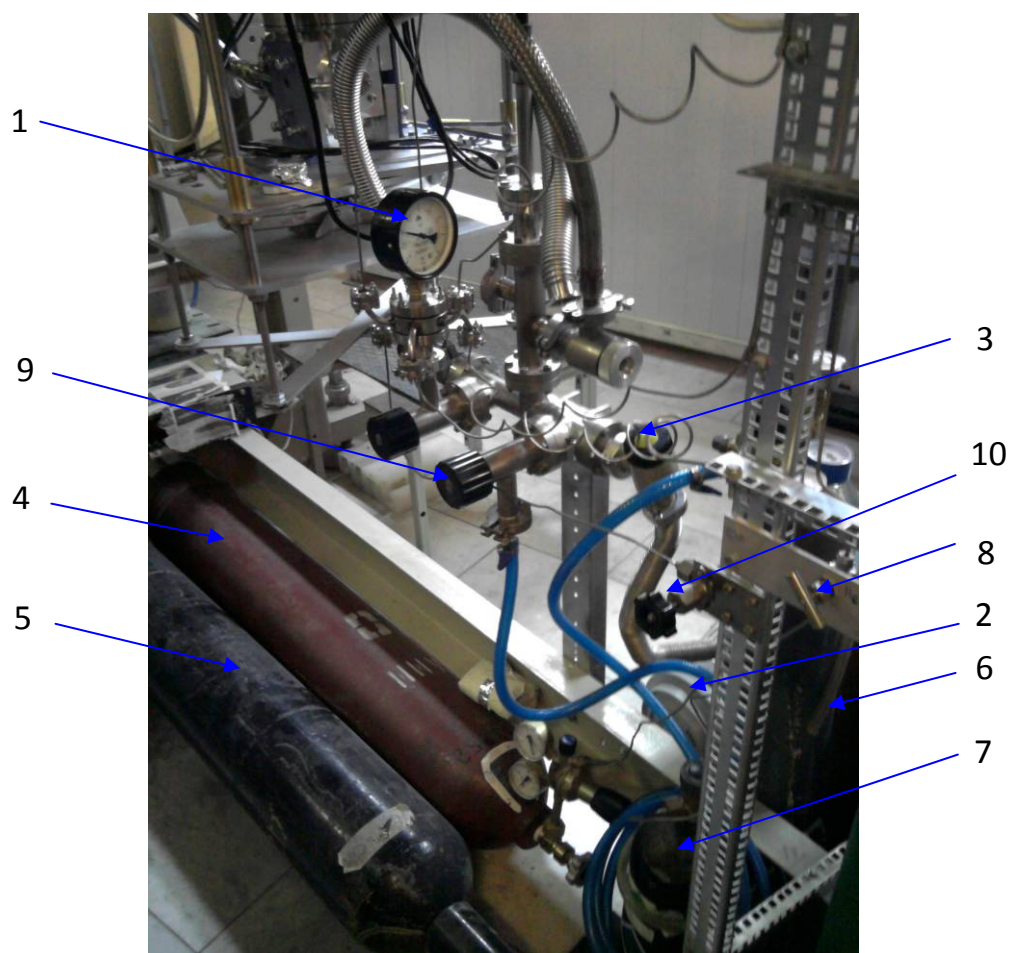


Рис. 25. Газо-вакуумное обеспечение станции «Структурное материаловедение» КИСИ: 1 – стрелочный мановакуумметр, 2 – спиральный насос, 3 – запорный вентиль насоса, 4 – баллон с гелием, 5 – баллон с азотом, 6 – баллон с аргоном, 7 – баллон с ксеноном, 8 – вентиль напуска гелия, 9 – вентиль напуска аргона, 10 – вентиль напуска ксенона

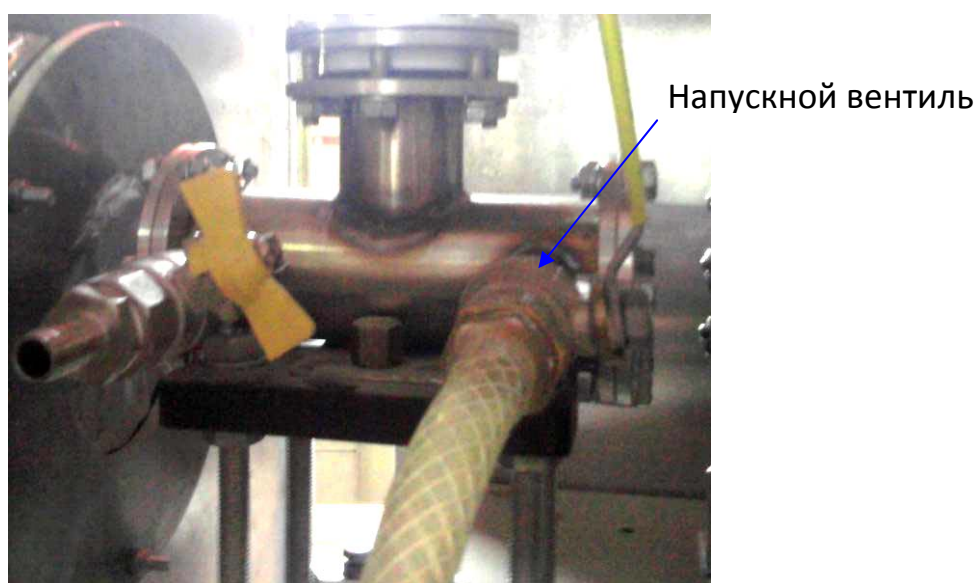


Рис. 26. Напускной вентиль ионизационной камеры.



#### 4.2.2. Порядок включения установки.

Перед тем, как включать экспериментальную установку, необходимо включить управляющий компьютер. После загрузки операционной системы нужно включить крейт КАМАК №1, блок питания шаговых двигателей, источники питания монохроматоров и коллимационных щелей (рис. 27).

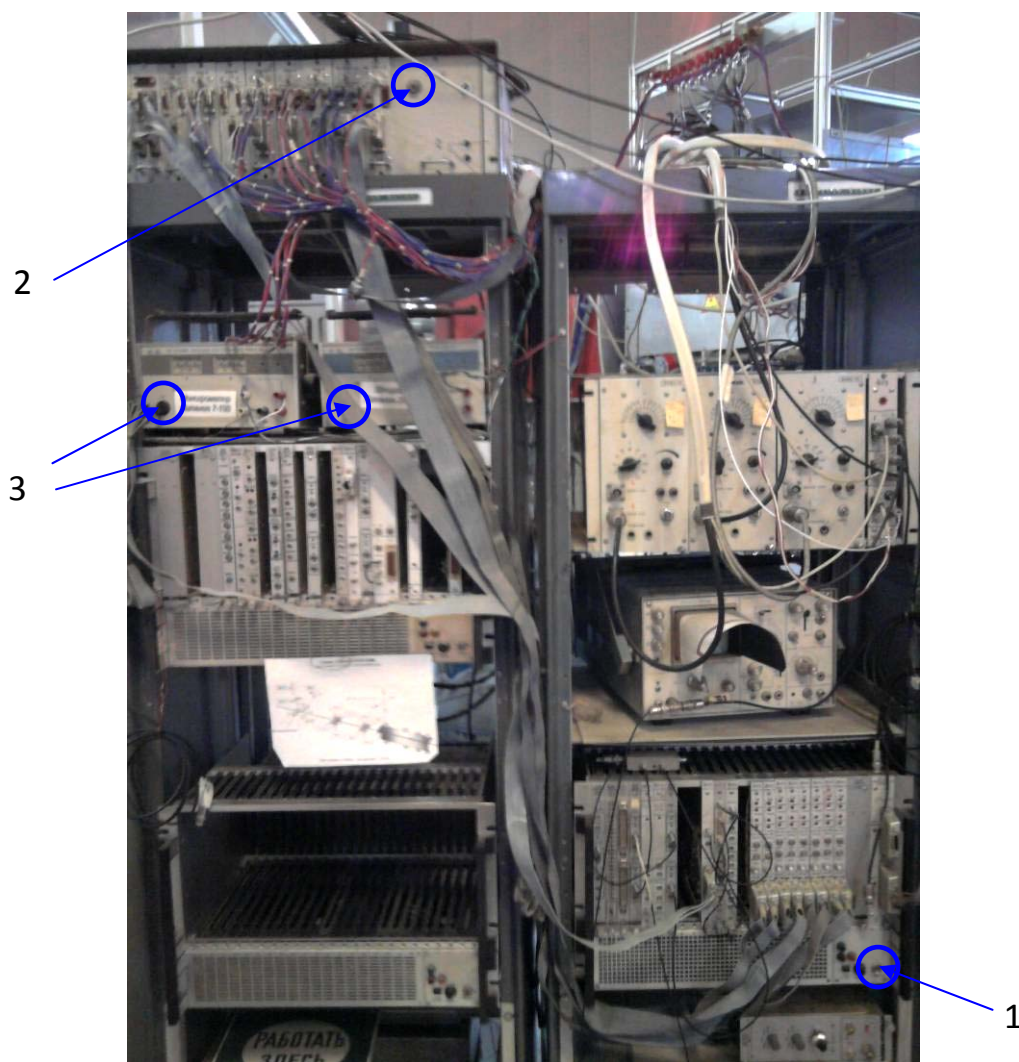


Рис. 27. Стойки КАМАК: 1 - крейт КАМАК №1, 2 - блок питания шаговых двигателей, 3 - источники питания монохроматоров и коллимационных щелей

Далее можно открывать заслон и при помощи детекторов пучка проверить его положение. Затем необходимо включить два цифровых пикоамперметра KEITHLEY, предназначенных для считывания показаний ионизационных камер и передачи их на управляющий компьютер и дождаться окончания их автоматического тестирования (рис. 28, 29).

Кнопка  
включения



Рис. 28. Цифровой пикоамперметр Keithley (вид спереди).



Рис. 29. Цифровой пикоамперметр Keithley (вид сзади). Кабельная разводка: 1 – кабель питания, 2 – высокое напряжение, подаваемое на ионизационную камеру, 3 – сигнал (ток) с ионизационной камеры, 4 – сигнал (интерфейс RS-232), идущий к ПК

После этого на пикоамперметры подается рабочее напряжение. Для этого на управляющем компьютере необходимо запустить программу "EXAFS-measurements" и нажать кнопку POWER/test. При этом на вольтметрах должен загореться синий индикатор, это означает, что на ионизационные камеры подано напряжение (200 В). Желательно продержат пикоамперметры включенными 10-15 минут для стабилизации напряжения перед началом измерений.

#### 4.2.3. Калибровка монохроматора.

Из-за особенностей конструкции монохроматора вращение кристалла не имеет абсолютной угловой шкалы. По этой причине с определенной периодичностью или при переходе на новый диапазон энергий для измерения спектров EXAFS необходимо проводить калибровку текущего положения монохроматора. Для калибровки монохроматора по энергии на место образца устанавливается репер – материал с известным положением края поглощения (обычно это фольги различных металлов). Для

измерения спектров на атомах меди имеет смысл в качестве репера использовать медную фольгу. В программе “EXAFS-measurements” необходимо задать начало, конец сканирования, шаг по энергии (E), значение энергии края поглощения репера (E<sub>max</sub>), время счета в каждой точке (сек), и выбрать “Калибровка по максимальной производной” (Рис. 30).

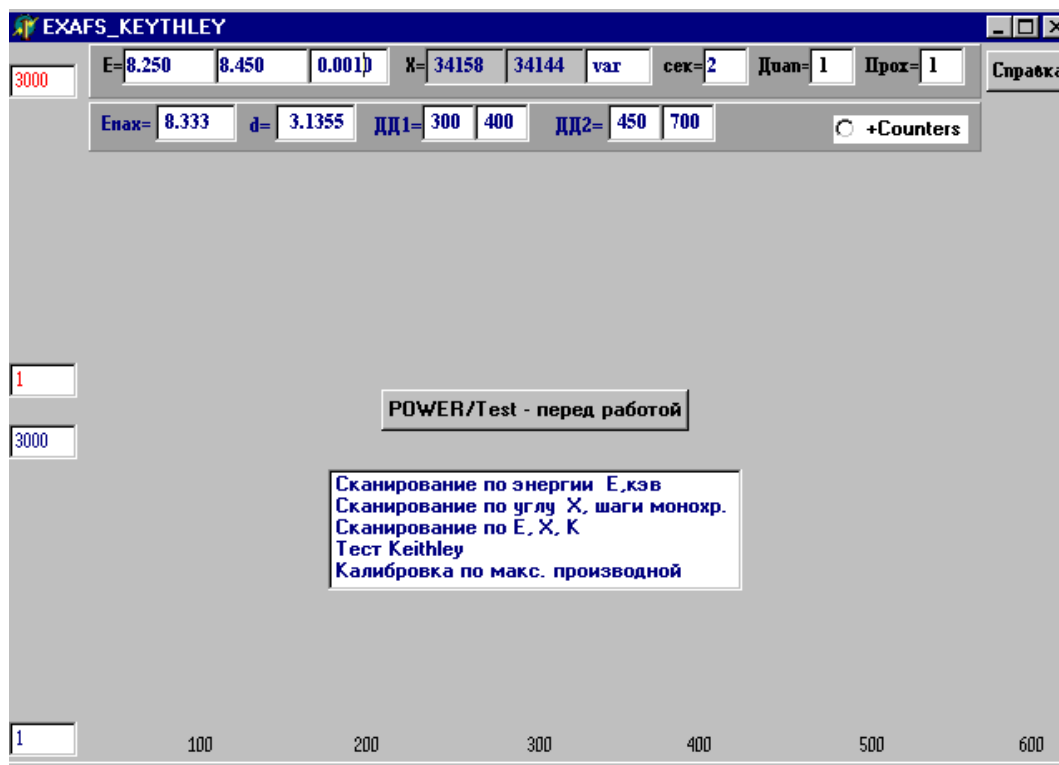


Рис. 30. Калибровка монохроматора с помощью программы “EXAFS-measurements”.

При этом программа запустит измерение спектра, автоматически определит, в какой точке наблюдается скачок поглощения (максимум производной коэффициента поглощения по энергии  $d\mu/dE$ , E<sub>max</sub>) и рассчитает корректировочное значение смещения для текущего положения монохроматора.

#### 4.2.4. Установка образца.

Для измерения спектров рентгеновского поглощения образцов при обычных условиях не требуется сложной пробоподготовки. Порошок исследуемого материала необходимо насыпать на липкую ленту и сложить ее несколько раз для увеличения толщины образца. По возможности необходимо насыпать образец равномерно. Затем получившийся пакетик надо прикрепить к выходному отверстию из in situ ячейки перед регистрирующей ионизационной камерой. По показаниям рентгеновского датчика, находящегося в конце установки и выводящего сигнал на монитор, необходимо

убедиться, что образец попал в рентгеновский пучок и что он достаточно однороден (засвеченное пятно на мониторе становится менее ярким, однородно по своей яркости).

#### 4.2.5. Задание параметров для сканирования.

Для начала измерений необходимо в программе “EXAFS-measurements” задать параметры сканирования. Для рутинного измерения спектров весь сканируемый интервал энергий фотонов обычно разделяют на 3 диапазона: предкраевая область, область вблизи скачка (XANES) и область EXAFS. Предкраевая область обычно заканчивается за 30-50 эВ до края поглощения  $E_{\text{max}}$ , область XANES охватывает энергетический интервал от 30-50 эВ ниже края поглощения до 100-150 эВ выше края поглощения, область EXAFS простирается вплоть до 900-1000 эВ выше края поглощения. Чтобы перейти к такому режиму задания параметров сканирования необходимо в поле числа диапазонов указать 3. При этом появится табличка с полями ввода (рис. 31). В поля E1 и E2 вводятся начальное конечное значения энергии для каждого интервала. Значения задаются в кэВ. Для предкраевой области задается шаг по энергии dE порядка 0.01 кэВ. Кроме того, при задании величины предкраевой области следует помнить, что именно по ней будет производиться вычисление полинома, аппроксимирующего фон  $\mu$ . От точности вычитания этого фона во многом зависит конечный результат анализа, поэтому величина предкраевой области не должна быть слишком малой. Для точного вычисления полиномиального фона желательно иметь предкраевую область 150-200 эВ. Для области XANES шаг задается в элементарных поворотах угла монохроматора шаговым двигателем dX, обычно это величины в интервале от 1 до 10. Один элементарный поворот составляет 1". В пересчете на энергию фотонов шаг в области XANES может составлять от 0.2 до 1.0 эВ в зависимости от рабочего диапазона энергий и решаемой задачи. Для области EXAFS задается шаг по волновому вектору dK для того, чтобы оптимизировать время измерения спектра, уменьшив число измеряемых точек.

После того, как параметры заданы, необходимо нажать кнопку «Сканирование по E, X, K». При этом программа посчитает число точек измерения в каждом заданном интервале и оценит время, необходимое для измерения спектра. Полное количество точек измерения на 1 спектр, как правило, составляет 300-400.



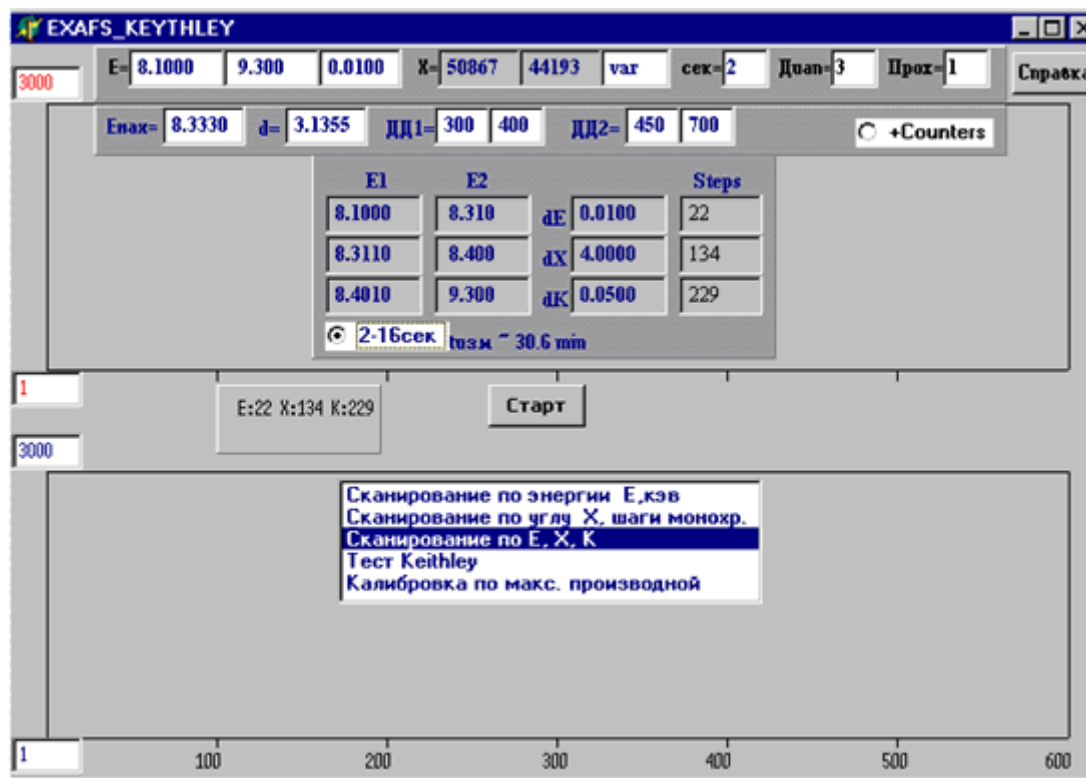


Рис. 31. Интерфейс программы EXAFS-measurements для задания параметров сканирования с 3 диапазонами.

#### 4.2.6. Запуск измерения.

Чтобы начать измерение, нужно нажать кнопку “Старт” в программе “EXAFS-measurements”. В ходе сканирования в графическом окне программы EXAFS-measurements отображаются текущие результаты измерений. Возможно 2 режима представления результатов измерений: в первом режиме отображаются текущие значения токов ионизационных камер  $I_0$  (синяя кривая в нижней половине графического окна) и  $I_t$  (красная кривая в верхней половине графического окна) в амперах от номера точки измерения; во втором режиме в верхней части графического окна вместо тока  $I_t$  отображается коэффициент поглощения  $\mu = \ln(I_0/I_t)$  также от номера точки измерения. Переключение между этими двумя режимами осуществляется нажатием кнопки «Ln: ON / Ln: OFF».

#### 4.3. Интерпретация спектров XANES.

Поскольку хорошо разработанной теории XANES на данный момент не существует, то предложить некий общий подход к анализу произвольного спектра не представляется возможным. Однако есть некоторые общие моменты. Известно, что

положение края поглощения сильно зависит от степени окисления поглощающего атома (рис. 32).

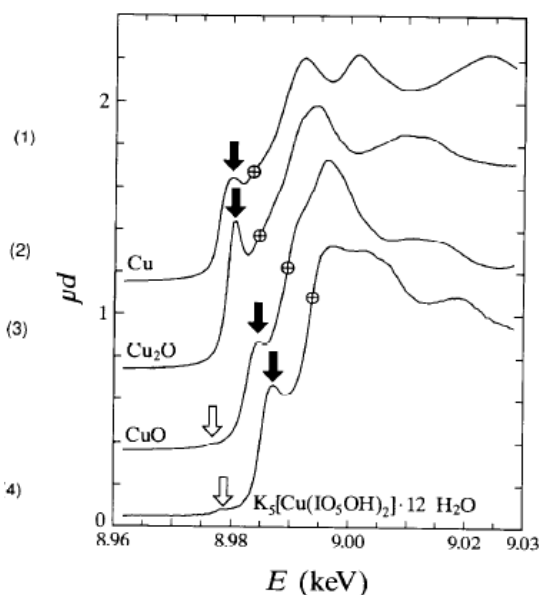


Fig. 8. CuK XANES spectra of copper in different oxidation states.

Рис. 32. Сдвиг края поглощения меди для атомов с различной степенью окисления [4].

Часто наблюдается линейная корреляция между степенью окисления поглощающего атома и положением края поглощения на энергетической шкале. Сравнение измеренного спектра образца со спектром соединения, содержащего поглощающий атом в известной степени окисления, позволяет сделать вывод о зарядовом состоянии данного атома в интересующем соединении.

Если в спектре наблюдается смесь зарядовых состояний, каждому из которых соответствует свой пик в спектре (рис. 33), то возможно провести полуколичественную оценку соотношения атомов в разных степенях окисления в данном образце. Для этого необходимо аппроксимировать спектр комбинацией полиномиального фона и, например, гауссиан. Тогда по соотношению интегральных интенсивностей пиков можно оценить искомое соотношение атомов в различных степенях окисления (рис. 34).

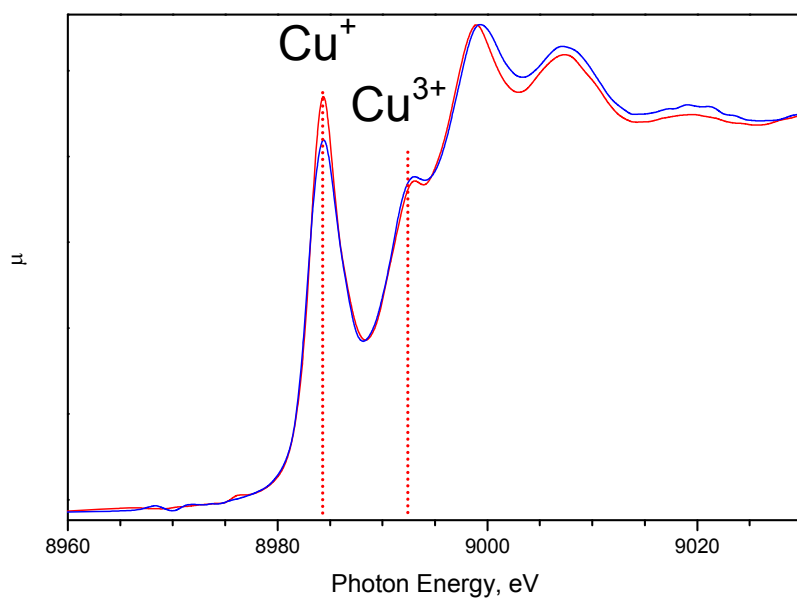


Рис. 33. В спектре XANES возможно наличие пиков, соответствующих разным степеням окисления.

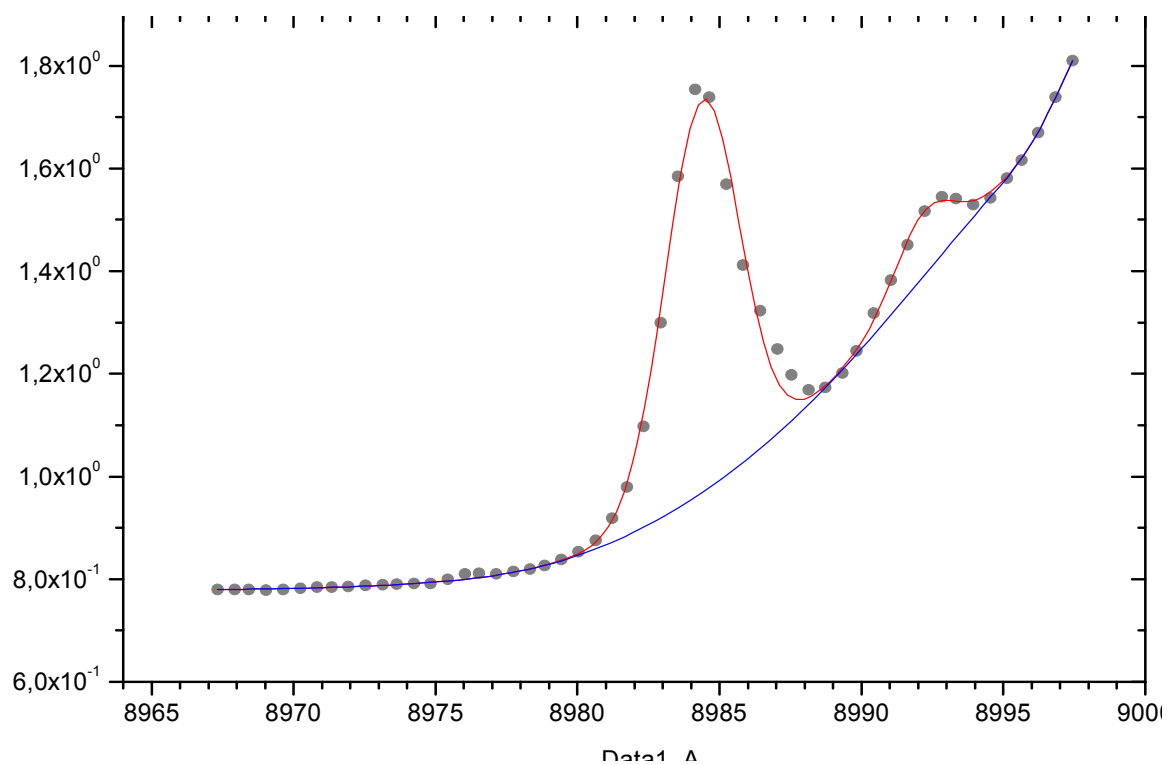


Рис. 34. По интегральной интенсивности пиков можно оценивать количественное содержание атомов в той или иной степени окисления.

#### 4.4. Интерпретация EXAFS-спектров.

Теория и математический аппарат EXAFS-спектроскопии разработан гораздо лучше, чем XANES-спектроскопии. Существует довольно много программных пакетов, ориентированных на анализ спектров EXAFS: Viper, IFEFFIT, WinXAS, GNXAS. Однако общий алгоритм анализа спектров для всех программ одинаков и строится на принципе подгонки расчетного из уравнения (3) спектра под экспериментальный. При этом из квантово-химических расчетов в качестве стартовых параметров берутся  $f$ ,  $\varphi$  и  $\lambda$ . Извлекаются же данные о количестве атомов в каждой координационной сфере, ее радиусе и тепловых параметрах.

Для всех программ можно выделить несколько этапов в обработке спектра.

1. Описание фонового коэффициента поглощения  $\mu_{bcgr}$ , обусловленного поглощением более низкоэнергетичных краев, рассеянием и т.п., полиномом (например, модифицированным полиномом Викторина  $P = a + bE^{-3}$  или полиномом более общего вида) и вычитание этого фонового поглощения из спектра. Полином вычисляется по предкраевой области спектра (рис.35, 36).

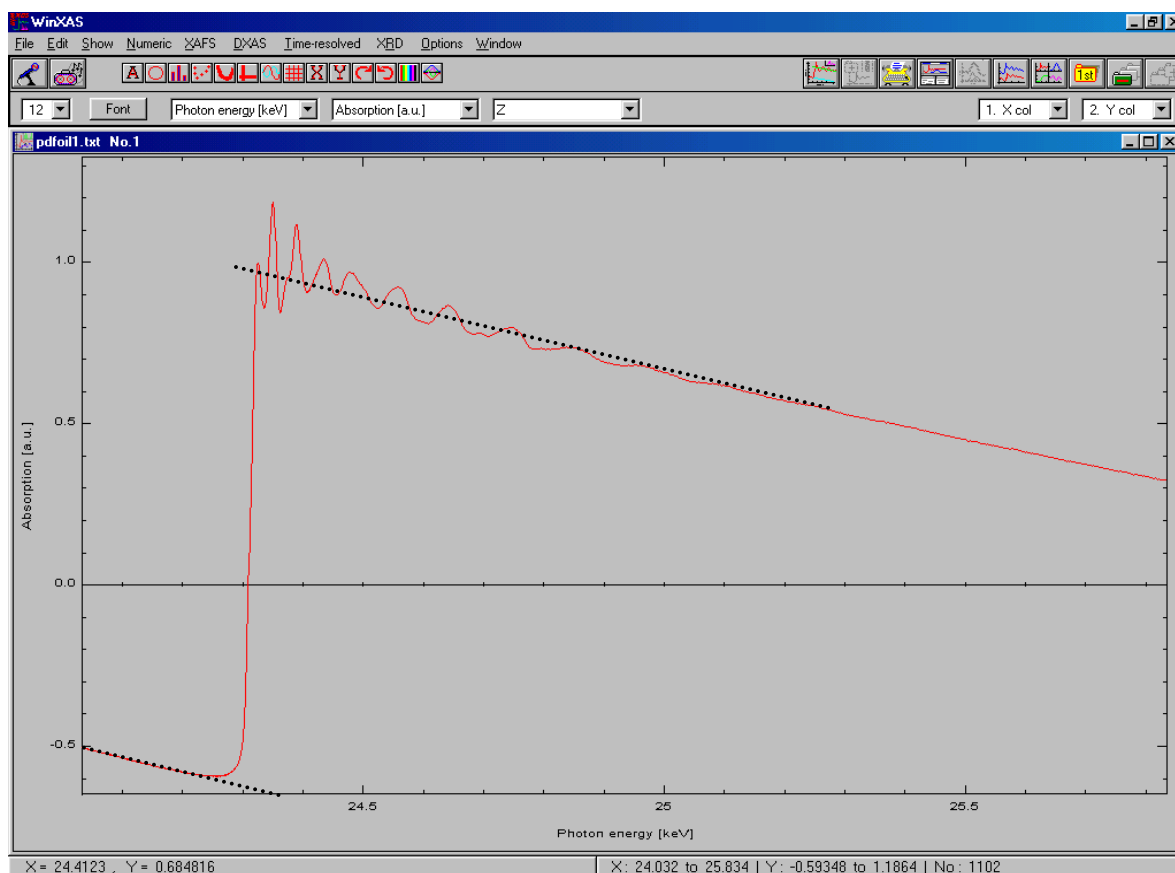


Рис. 35. Аппроксимация фона полиномом.

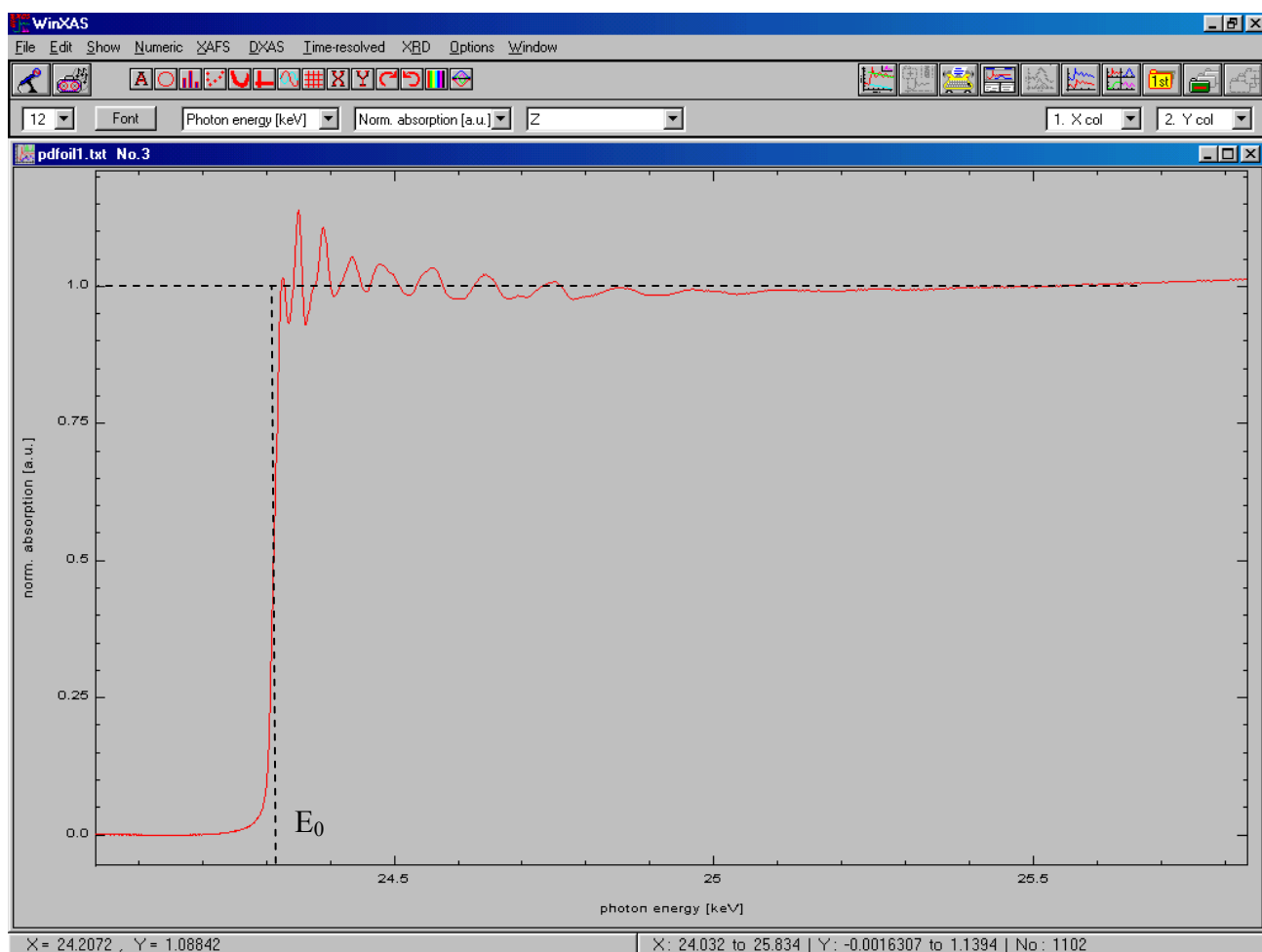


Рис. 36. Спектр EXAFS после вычитания фона  $\mu_{bcgr}$ .

2. Затем спектр перестраивается в  $k$ -пространстве и коэффициент поглощения  $\mu_0$ , обусловленный поглощением «свободного атома», аппроксимируется гладкой кривой (полиномом 6-9 степени или кубическими сплайнами), после чего вычитается из исходного спектра (рис. 37, 38, 39). Критерием правильности построения полинома служит отсутствие низкочастотной составляющей.

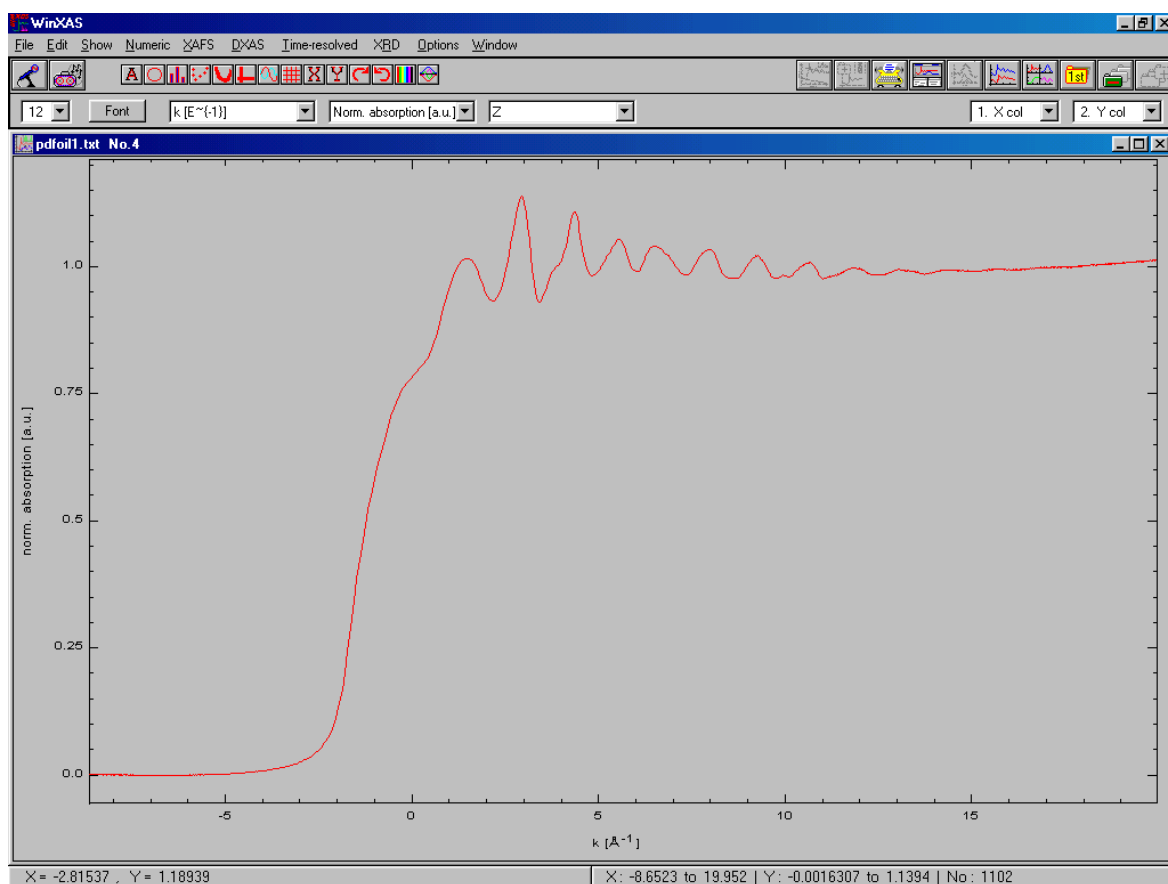


Рис. 37. Спектр EXAFS, построенный в k-координатах

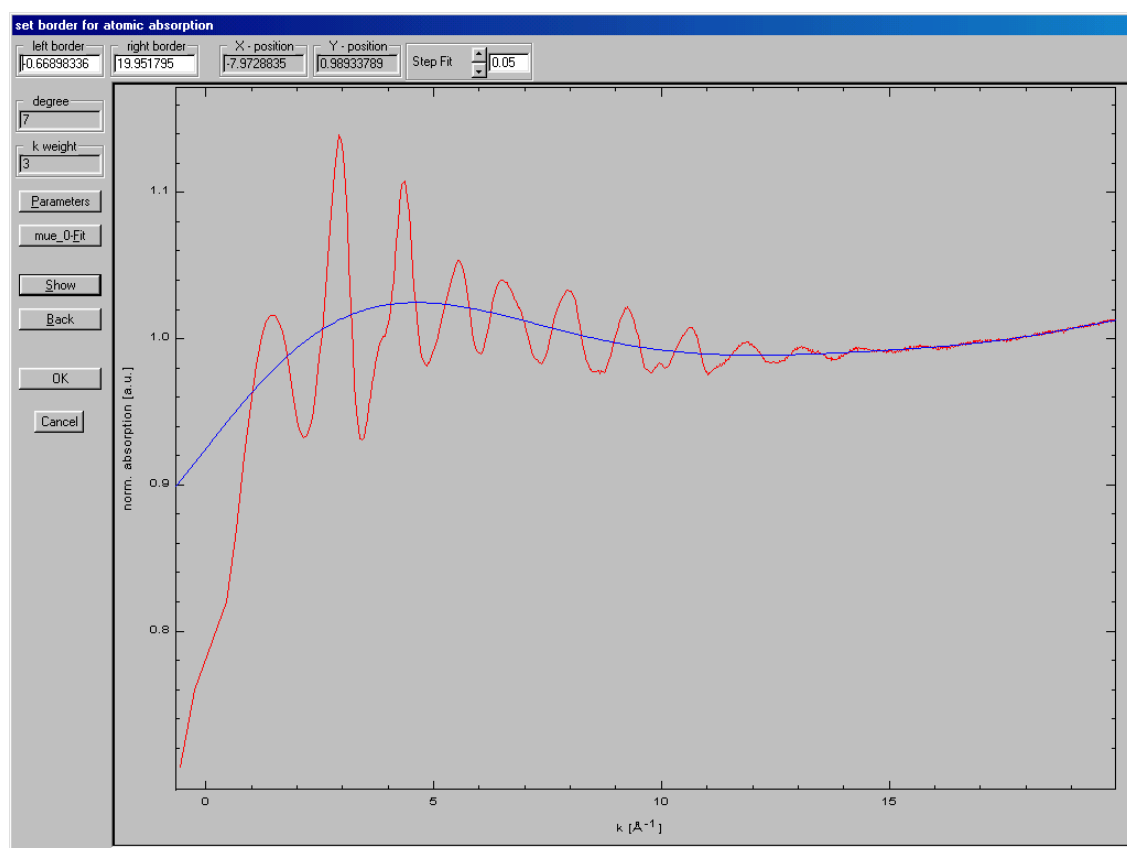


Рис. 38. Аппроксимация коэффициента поглощения «свободного атома»  $\mu_0$  гладкой кривой.

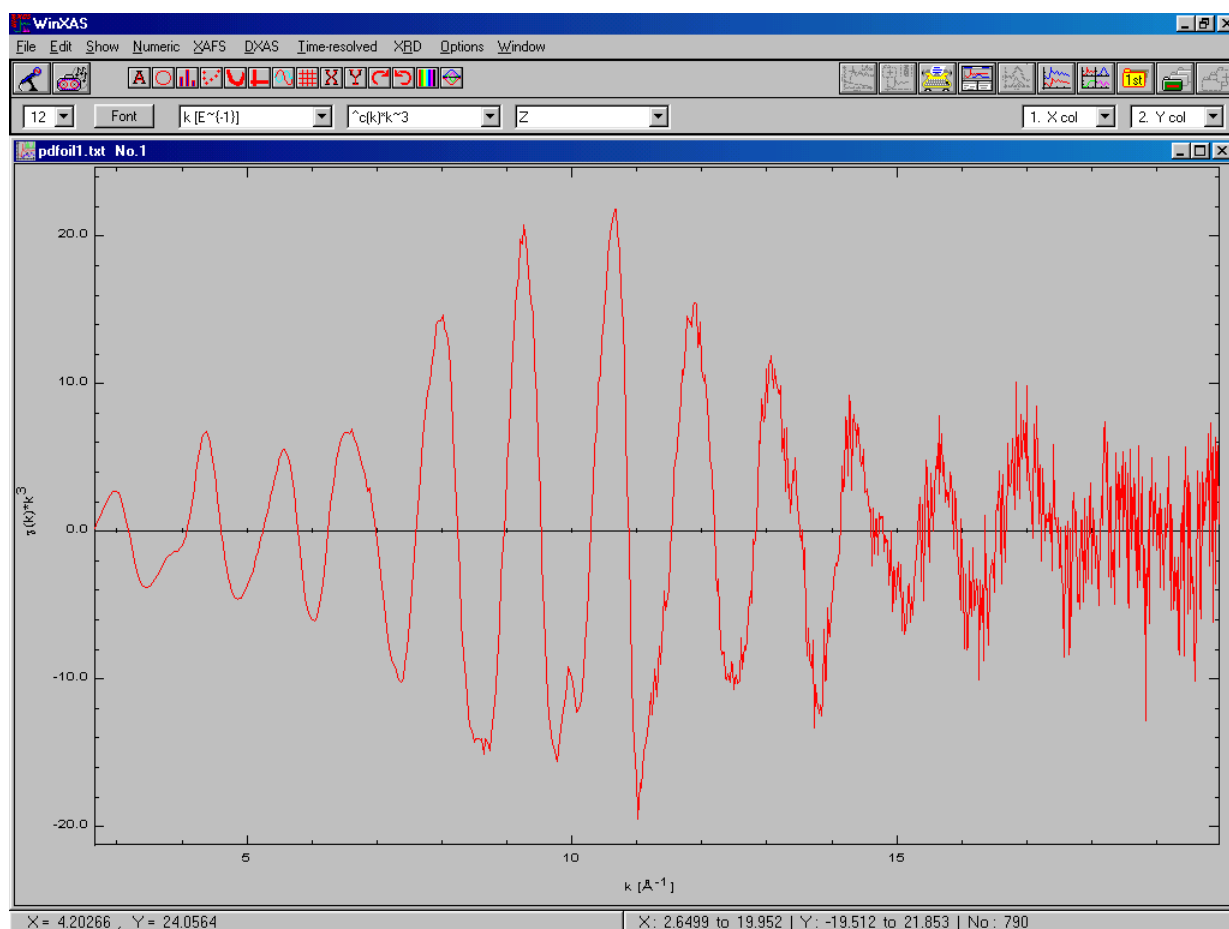


Рис. 39. Кривая нормализованного EXAFS-сигнала  $k^n\chi(k)$ .

Полученный спектр, согласно уравнению (3), представляет собой комбинацию синусоид. Амплитуды синусоид домножаются на  $k$  в степени  $n$  (где  $n$ , как правило, выбирается равным 2 или 3), чтобы повысить вклад от больших  $k$ .

3. Поскольку данный спектр есть комбинация синусоид, то имеет смысл воспользоваться преобразованием Фурье, перейдя из координат волновых векторов  $k$  к координатам межатомных расстояний (рис. 40).

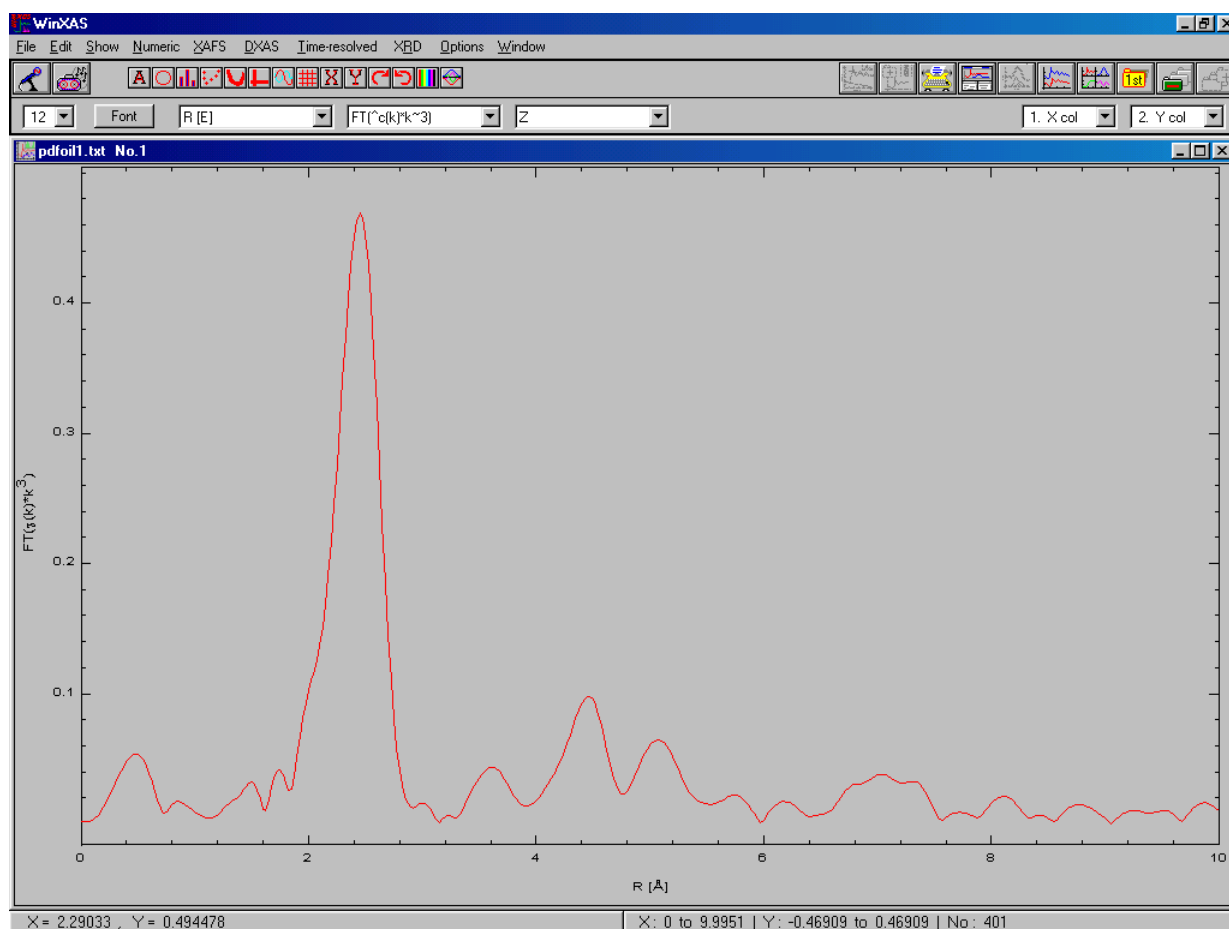


Рис. 40. Спектр EXAFS после Фурье-преобразования.

4. В данном спектре каждый пик соответствует определенной координационной сфере. Далее следует серия итераций и подгонка теоретически рассчитанного спектра под экспериментальный (при этом можно переходить от координат  $k$  к  $r$  и обратно). Критерием правильности служит совпадение рассчитанного и экспериментального спектров (рис. 41, 42).



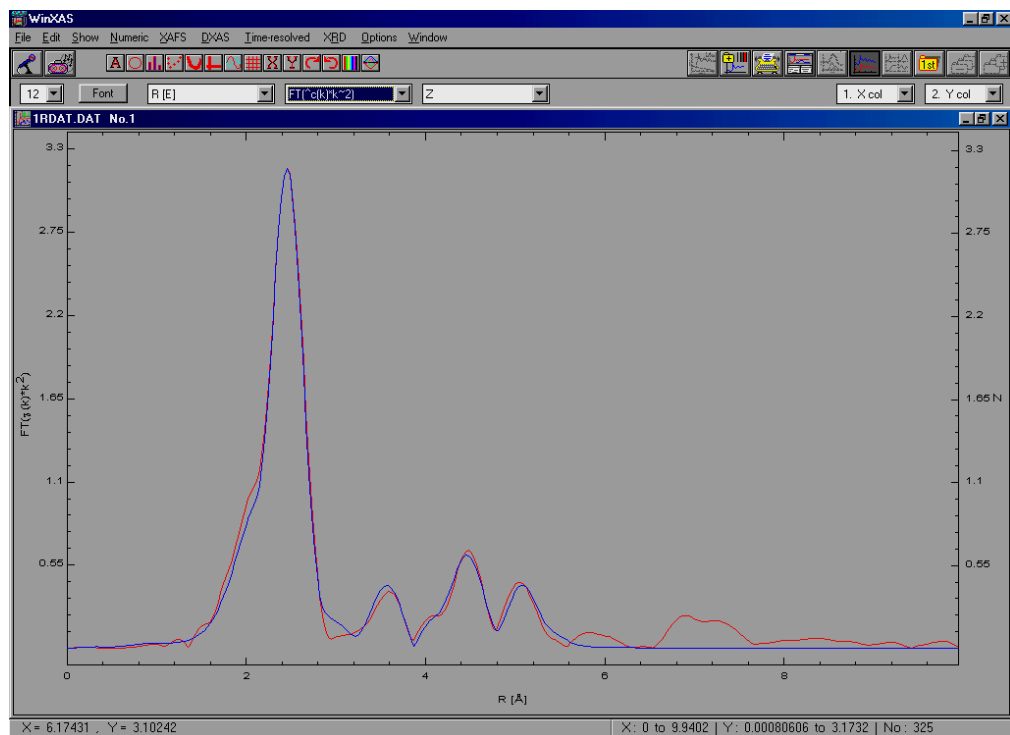


Рис. 41. Подгонка расчетного спектра EXAFS под экспериментальный в r-координатах.

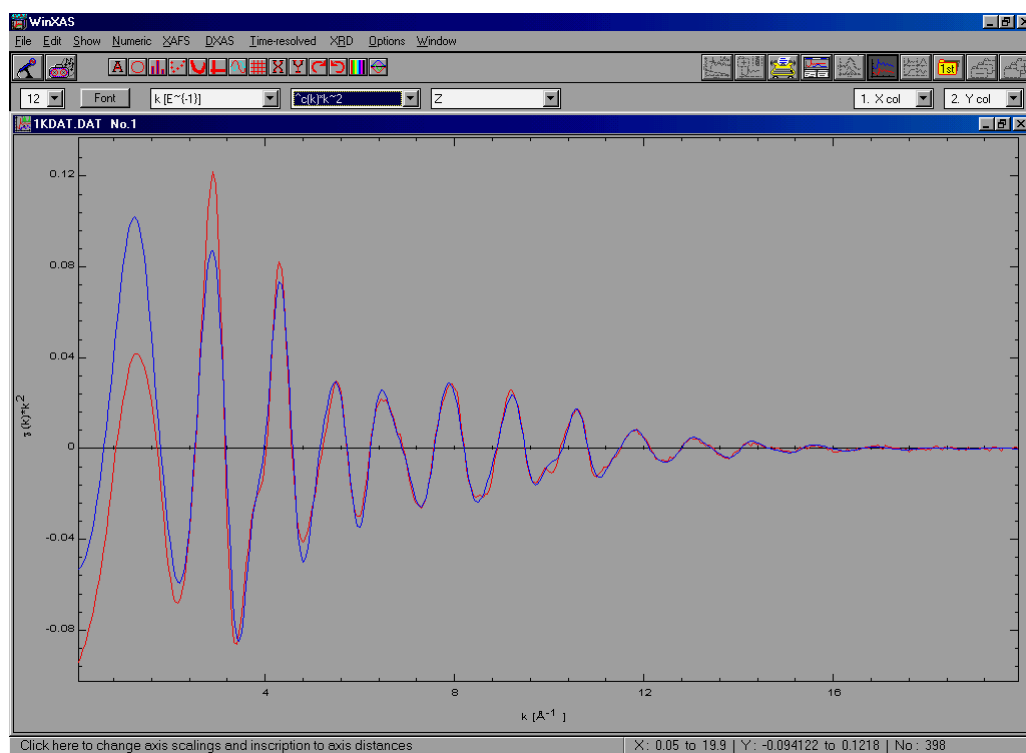


Рис. 42. Подгонка расчетного спектра EXAFS под экспериментальный в k-координатах.

#### 4.5. Примеры измерения и обработки спектров XANES и EXAFS.

В ходе прохождения практики были получены спектры кальциевого и стронциевого гидроксоапатита, содержащих 10 и 30 мольных процентов меди. Состав данных соединений может быть описан формулами:

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cu}_{0,1}\text{OH}_{0,9-\delta}$  – обозначим его  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ca}$ ;

$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cu}_{0,1}\text{OH}_{0,9-\delta}$  – обозначим его  $\text{Cu}_{0,1}\text{Sr}$ ;

$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cu}_{0,3}\text{OH}_{0,9-\delta}$  – обозначим его  $\text{Cu}_{0,3}\text{Sr}$ .

В данных формулах под символом  $\delta$  понимается тот факт, что степень окисления меди не известна. Фактически это доля двухвалентной (или двойная доля трехвалентной) меди по отношению ко всей содержащейся в образцах меди.

Из анализа спектров EXAFS и сравнения его с литературными данными был сделан предварительный вывод, что медь находится в данных соединениях в смеси степеней окисления +1 и +3 (рис. 43).

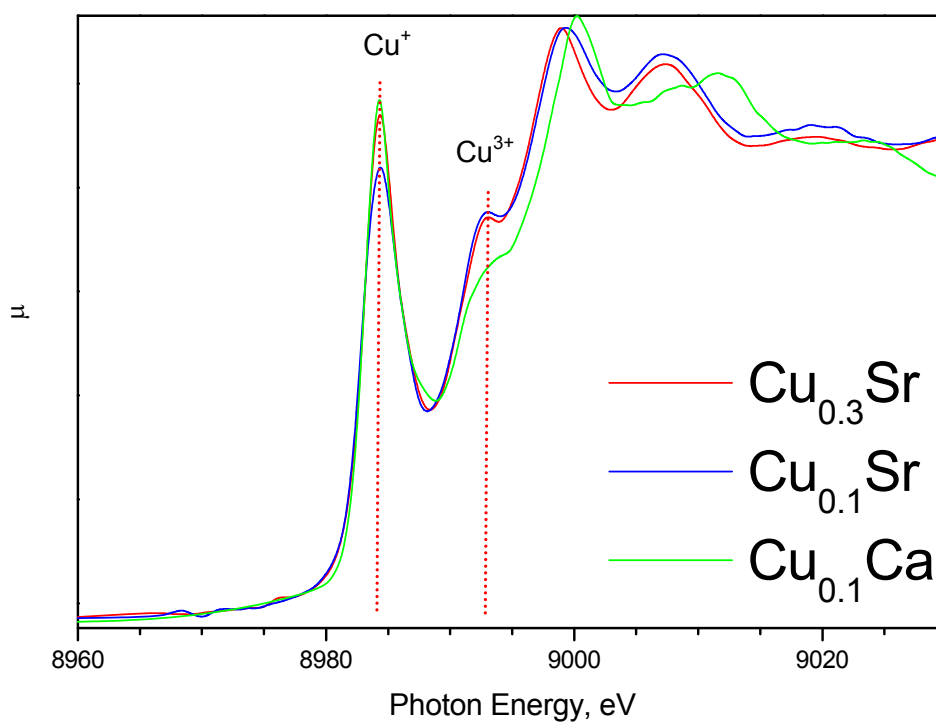


Рис. 43. Спектры XANES измеренных образцов.

Исходя из интегральных интенсивностей пиков, было оценено количественное соотношение меди в степени окисления +3 и +1 для каждого образца (табл. 3).

Табл. 3. Мольное соотношение меди в степени окисления +1 и +3, рассчитанное из соотношения интегральных интенсивностей пиков спектров XANES для измеренных образцов.

| образец              | Cu <sup>+1</sup> | Cu <sup>+3</sup> |
|----------------------|------------------|------------------|
| Cu <sub>0,1</sub> Ca | 90               | 10               |
| Cu <sub>0,1</sub> Sr | 85               | 15               |
| Cu <sub>0,3</sub> Sr | 88               | 12               |

Анализ спектров XANES (рис. 44) позволил сделать выводы о локальном окружении атомов меди в данных образцах (табл. 4-6).

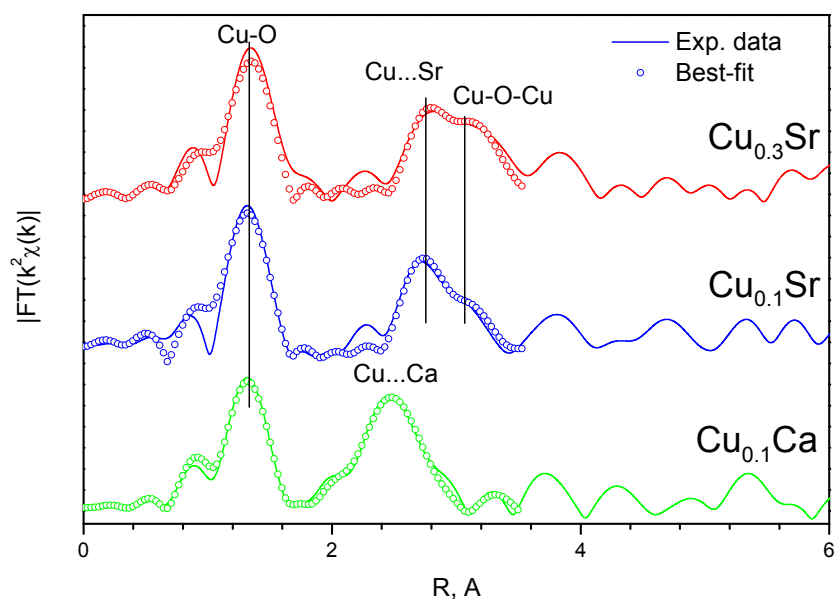


Рис. 44. Спектры EXAFS измеренных образцов с лучшей подгонкой.

Табл. 4. Радиусы и количество атомов для различных координационных сфер атома меди в образце Cu<sub>0,1</sub>Ca, полученные из анализа спектров EXAFS.

| тип атомов в координационной сфере | N <sub>i</sub> , число атомов | r <sub>i</sub> , Å |
|------------------------------------|-------------------------------|--------------------|
| O                                  | 2                             | 1,77               |
| Ca                                 | 6                             | 2,93               |
| O                                  | 6                             | 3,07               |
| Cu                                 | <0,1                          | 3,52               |

Табл. 5. Радиусы и количество атомов для различных координационных сфер атома меди в образце  $\text{Cu}_{0,1}\text{Sr}$ , полученные из анализа спектров EXAFS.

| тип атомов в координационной сфере | $N_i$ , число атомов | $r_i$ , Å |
|------------------------------------|----------------------|-----------|
| O                                  | 2                    | 1,75      |
| Sr                                 | 6                    | 3,06      |
| O                                  | 6                    | 3,03      |
| Cu                                 | 0,7                  | 3,47      |

Табл. 6. Радиусы и количество атомов для различных координационных сфер атома меди в образце  $\text{Cu}_{0,3}\text{Sr}$ , полученные из анализа спектров EXAFS.

| тип атомов в координационной сфере | $N_i$ , число атомов | $r_i$ , Å |
|------------------------------------|----------------------|-----------|
| O                                  | 2                    | 1,77      |
| Sr                                 | 6                    | 3,10      |
| O                                  | 6                    | 3,05      |
| Cu                                 | 2                    | 3,52      |

## 5. Рекомендуемая литература.

1. Г.В. Фетисов. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. – М., Физматлит, 2007.
2. Г.Н. Кулипанов, А.Н. Скринский // УФН, 122 (1977), 369-418.
3. Я.В. Зубавичус, Ю.Л. Словохотов // Успехи химии 70 (2001) 429-463.
4. P. Behrens // Trends Anal. Chem., 7 (1992) 237.
5. M. Eriksson // Lect. Notes. Phys., 607 (2006) 59-70.
6. И.М. Тернов, В.В. Михайлин, В.Р. Халилов. Синхротронное излучение и его применение. – М., Изд-во московского университета, 1980.
7. Синхротронное излучение. Свойства и применение (пер. с англ.) / под ред. К. Кунца. – М., Мир, 1981.