

УДК 535-34:53-07

ВРЕМЯРАЗРЕШАЮЩАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ МИКРОСКОПИЯ

© 2021 г. В. В. Лидер*, **

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
Москва, 119993 Россия

*e-mail: lider@ns.crys.ras.ru

**e-mail: vallider@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.04.2020 г.

После доработки 22.05.2020 г.

Принята к публикации 25.05.2020 г.

Обзор посвящен времяразрешающей рентгеновской микроскопии, предназначенной для получения изображения исследуемого объекта в реальном пространстве в двух или трех измерениях с использованием элементов фокусирующей оптики. Описаны рентгеновский микроскоп полного поля зрения и сканирующий рентгеновский микроскоп, рассмотрены возможности их использования совместно с методами XANES-спектроскопии и рентгеновской флуоресценции для исследования зависящих от времени процессов, протекающих в конденсированных средах.

Ключевые слова: рентгеновские лучи, рентгеновская оптика, рентгеновская микроскопия, рентгеновская томография, XANES-спектроскопия, рентгеновская флуоресценция, *in situ*, *in operando*.

DOI: 10.31857/S102809602101009X

ВВЕДЕНИЕ

Временное разрешение позволяет выявить динамику и механизмы процессов, происходящих в микромире как неорганических, так и биологических объектов. Все эти процессы происходят в масштабе своего типичного времени: неорганические объекты и органические виды движутся в жидкостях в шкале времени от секунд до микросекунд, структурные изменения, такие как плавление или затвердевание твердого вещества, происходят в наносекундных или пикосекундных временных рамках, диссоциация молекул связана с фемтосекундными диапазонами, и, наконец, аттосекундное разрешение требуется для того, чтобы следить за движением электронов [1].

При описании времяразрешающих экспериментов часто используют термины *in situ* и *in operando*. Латинский термин *in situ* означает “на месте”, т.е. объект исследования (например, аккумулятор) не нужно взламывать для анализа структурных изменений внутри него, что потенциально предоставляет более надежную информацию, чем сценарий *ex situ* (“вне места”). *In operando* означает “во время работы”, так что в идеале аккумулятор контролируют в режиме реального времени. Например, периодическая остановка его работы для медленных измерений и повтор его запуска — это эксперимент *in situ*. Периодическое измерение параметров аккумулятора во время его работы является измерением *in operando* [2].

Сочетание времяразрешающего и нанометрового пространственного разрешения выглядит особенно привлекательным для мониторинга процессов, протекающих в материалах. Таким сочетанием обладают рентгеновская и рентгенофлуоресцентная микроскопия — два взаимодополняющих метода, получивших широкое применение в лабораториях и синхротронных центрах для исследований в различных областях науки и техники: биомедицине, материаловедении, окружающей среде, культурного наследия и так далее [3–6].

Цель настоящего обзора — описание возможностей рентгеновской и рентгенофлуоресцентной микроскопии для исследования зависящих от времени и быстропротекающих процессов в конденсированных средах.

ТИПЫ РЕНТГЕНОВСКИХ МИКРОСКОПОВ: РЕНТГЕНОВСКИЙ МИКРОСКОП ПОЛНОГО ПОЛЯ ЗРЕНИЯ И СКАНИРУЮЩИЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ МИКРОСКОП

Существуют два основных типа трансмиссионных рентгеновских микроскопов: обычные, часто называемые рентгеновскими микроскопами полного поля зрения, и сканирующие [5] (рис. 1). Обычный рентгеновский микроскоп состоит из конденсора и объективной линзы. Она создает в плоскости детектирования увеличенное изображение образца, которое регистрируют с помощью двухкоординатного пиксельного детектора (для

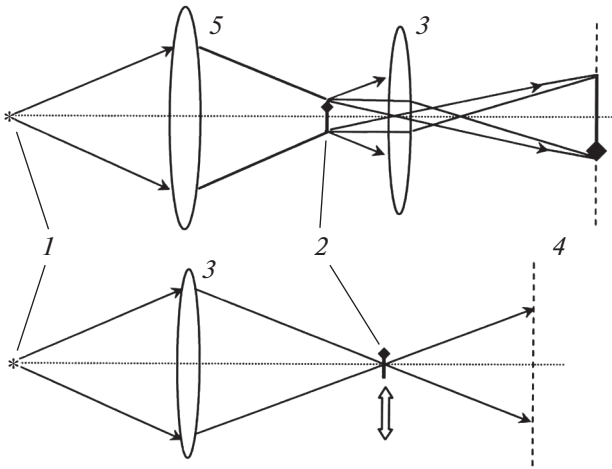


Рис. 1. Оптические схемы обычного (вверху) и сканирующего (внизу) рентгеновских микроскопов: 1 – источник излучения; 2 – исследуемый образец; 3 – объективная линза; 4 – плоскость детектирования; 5 – конденсор.

этой цели, как правило, используют прибор с зарядовой связью (ПЗС) [7–9]). В этом режиме предел пространственного разрешения устанавливается размером пикселя и световой оптикой детектора. В сканирующем микроскопе объективная линза фокусирует пучок рентгеновских лучей в пятно малого размера на образце, который сканируют растром, и интенсивность излучения на выходе из образца для каждой позиции сканирования регистрируют с помощью детектора. Большинство сканирующих рентгеновских микроскопов используют детекторы без пространственного разрешения, которые интегрируют прошедшее через образец излучение [9–12]. В этом случае пространственное разрешение определяется комбинацией размера фокуса и шага сканирования.

История возникновения и совершенствования рентгеновской микроскопии хорошо изложена в обзоре [3]. Заметим, что первые рентгеновские микроскопы использовали в качестве источника синхротронное излучение (СИ). Источники СИ благодаря своим особенностям (яркости, большому энергетическому диапазону, поляризации, временной структуре) являются предпочтительными источниками для большинства существующих сегодня рентгеновских микроскопов. Однако растет интерес к так называемым компактным приборам. Они используют рентгеновское излучение плазмы, генерируемой лазером [13], рентгеновские трубки с вращающимся анодом [14] или микрофокусом [15] и могут являться компактными устройствами, размещаемыми на оптическом столе, делая возможным проведение экспериментов в лабораторных условиях.

При использовании сканирующего микроскопа могут быть получены изображения произволь-

ных размеров в отличие от обычного микроскопа, в котором конденсор, как правило, освещает поле диаметром 10–50 мкм и большие поля изображений, могут быть получены только путем “сшивки” нескольких изображений. Одновременное освещение всех элементов образца открывает возможности для получения изображений с применением однократного интенсивного импульса. Однако для достижения хорошего пространственного разрешения и обеспечения требуемой плотности рентгеновских квантов необходима высокоэффективная нанофокусирующая рентгеновская оптика.

Объективная линза. Зонная пластинка Френеля

Из всех рентгенооптических элементов, основанных на дифракции, зонные пластинки Френеля имеют наивысшее пространственное разрешение, но при формировании с их помощью изображения возникает целый ряд проблем, которые решаются путем создания бесчисленного множества модификаций базовой модели [16]. Зонная пластинка Френеля состоит из серии концентрических круговых зон (рис. 2) с попеременным поглощением и пропусканием. Эффект фокусировки создается интерференцией волн, проходящих через непоглощающие зоны. Так как зонная пластинка – частный вид дифракционной решетки, следует ожидать, что существуют фокусы высших порядков. В каждой пропускающей (или поглощающей) области зонной пластинки существует m зон Френеля, которые приводят к взаимному погашению возмущений, если m – четное число. Поэтому результирующий фокус существует только в том случае, если m нечетно. Таким образом, имеет место бесконечное число положительных и отрицательных фокусов при значениях $m = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$. Кроме того, некоторая часть излучения не дифрагирует, что соответствует $m = 0$.

Описание дифракционных свойств зонных пластинок, их использование в рентгеновских микроскопах дано в [16–19]. Радиусы зон задаются формулой [17]:

$$r_n^2 = mn\lambda f_m + m^2 n^2 \lambda^2 / 4 \approx mn\lambda f_m, \tag{1}$$

где r_n – радиус n -й зоны, λ – длина волны, m – порядок дифракции, f_m – фокусное расстояние:

$$f_m = D\delta r_N / (\lambda m) = D^2 / (4\lambda N m). \tag{2}$$

Здесь δr_N – ширина внешней зоны, D – диаметр пластинки, N – общее число зон. Из формулы (2) следует, что диаметр пластинки зависит от ширины внешней зоны и числа зон:

$$D = 4N\delta r_N. \tag{3}$$

Типичные зонные пластинки имеют диаметр ~120–240 мкм, от 100 до 1000 зон, диаметр центральной заглушки 50–90 мкм, а ширина внешней

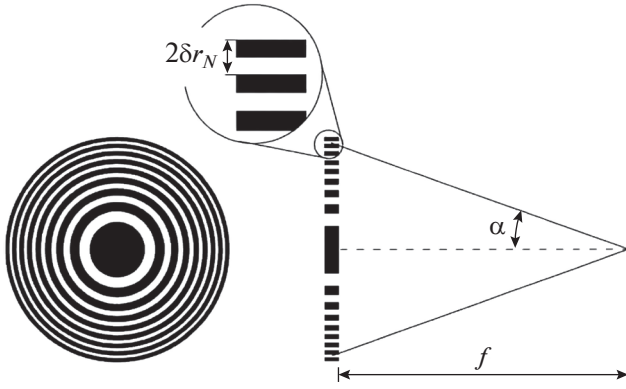


Рис. 2. Схематическое изображение зонной пластинки Френеля: δr_N — ширина внешней зоны; α — максимальный угол дифракции; f — фокусное расстояние.

зоны колеблется от 20 до 50 нм. Зонные пластинки Френеля работают как тонкие линзы, поэтому имеют дифракционный предел для поперечного разрешения d_m , рассчитанный Рэлеем для линзы с числовой апертурой NA :

$$d_m = 0.61\lambda/mNA. \quad (4)$$

Числовая апертура задается максимальным углом дифракции α (рис. 2), который, в свою очередь, задается шириной внешней зоны, длиной волны и дифракционным порядком:

$$NA = \sin \alpha = m\lambda/(2\delta r_N). \quad (5)$$

Из этих выражений следует, что дифракционный предел разрешения напрямую зависит от ширины δr_N внешней зоны N зонной пластинки:

$$d_m = 1.22\delta r_N/m. \quad (6)$$

Таким образом, зонная пластинка с малой шириной внешней зоны может обеспечить хорошее пространственное разрешение. Кроме того, может быть достигнуто в m раз лучшее пространственное разрешение с помощью более высокого порядка дифракции m . Недостатком изображений с использованием высоких дифракционных порядков является увеличение в m^2 раз времени экспозиции, так как эффективность дифракции P обратно пропорциональна m^2 : $P = 1/(m\pi)^2$ [18]. Эффективность зонной пластинки означает долю рентгеновских лучей, падающих на оптический элемент, которые сфокусированы, и получен желаемый дифракционный порядок. Эффективность простой зонной пластинки Френеля в первом дифракционном порядке в идеале равна π^{-2} , или около 10%. Из-за конструктивных особенностей микроскопов (исследуемый образец находится перед объективной пластинкой в обычном микроскопе и за ней в сканирующем) низкая эффективность зонной пластинки приводит к тому, что в отличие от обычного рентгеновского мик-

роскопа образец в сканирующем микроскопе подвергается значительно меньшим радиационным нагрузкам.

Конденсорная оптика

Цель конденсорной оптики — собрать как можно больше квантов и “доставить” их к образцу. Все рентгеновские микроскопы, использующие зонные пластинки Френеля как объективную линзу, нуждаются в конденсоре, который освещает поле объекта полым конусом рентгеновских лучей. Такое освещение, как правило, достигается с помощью заглушки в центральной части зонной пластинки конденсора. Это предотвращает освещение объекта лучами нулевого дифракционного порядка конденсора. Конденсор должен удовлетворять требованиям, касающимся угловой расходимости пучка, направляемого на образец для получения оптимального качества изображения. Можно характеризовать освещенность образца с помощью параметра согласованности, определяемого отношением числовых апертур конденсора NA_c и объектива NA_o : $\sigma = NA_c/NA_o$. Полной согласованности соответствует $\sigma = 0$, а полному отсутствию согласованности $\sigma \geq 1$; при $0 < \sigma < 1$ говорят о частичной согласованности [19]. Авторы [20] пришли к выводу, что для повышения разрешения величина σ должна быть между 0.4 и 0.7.

Традиционно конденсором служит зонная пластинка Френеля большого диаметра (~ 10 мм и выше) с десятками тысяч зон, так как она должна собирать по возможности большую часть излучения, идущего от рентгеновского источника. Например, в [21] описан рентгеновский микроскоп, использующий конденсорную зонную пластинку Френеля с $\delta r_N = 60$ нм, $N = 41700$, $D = 10$ мм и центральной заглушкой диаметром 5 мм и объективную зонную пластинку Френеля с параметрами: $\delta r_N = 25$ нм, $N = 300$, $D = 30$ мкм (рис. 3). Так как зонные пластинки являются дифракционными оптическими элементами, они не свободны от хроматических aberrаций, и качество изображения в значительной степени зависит от монохроматичности излучения, формирующего изображение. Чтобы обеспечить требуемую монохроматичность, диафрагму малого размера c помещают в непосредственной близости от образца (рис. 3). Эта диафрагма вместе с конденсорной зонной пластинкой действует как монохроматор. Спектральная полоса пропускания дается формулой $\Delta\lambda/\lambda = 2c/D$ [22].

В последнее время получили развитие альтернативные типы конденсора, в частности на основе монолитных полых стеклянных капилляров (рис. 4). Они находят применение при использовании как источников СИ, так и лабораторных источников [23]. Рентгеновские лучи отражаются от внутренней поверхности полого капилляра, который имеет эллипсоидальную или параболическую форму.

ческую форму. Эти оптические элементы ахроматические и, следовательно, не функционируют в качестве монохроматоров, как в случае зонной пластинки Френеля. Их числовая апертура ограничена только критическим углом полного внешнего отражения. Такие капилляры обеспечивают равномерное освещение образца полым конусом лучей и формирование фокусного пятна размером около 1 мкм [24]. Конденсорные капилляры имеют ряд преимуществ по сравнению с пластинкой-конденсором [19]. Они более доступны, позволяют осуществлять с помощью монохроматора перестройку энергии без необходимости перемещения конденсора. Их NA может соответствовать NA любой доступной в данный момент объективной зонной пластинки. Их эффективность в 3–15 раз больше эффективности зонной пластинки при отсутствии нежелательных высоких дифракционных порядков. Они более надежны, более долговечны, стойки к тепловой нагрузке или механическим повреждениям, не требуют установки диафрагмы вблизи фокуса для формирования необходимой полосы пропускания и, таким образом, не ограничивают размер держателя образца и возможность управления им.

ПОЛУЧЕНИЕ 2D-ИЗОБРАЖЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АМПЛИТУДНОГО И ФАЗОВОГО КОНТРАСТА

Если интенсивность пучка, падающего на слой вещества толщиной t , равна I_0 , то, согласно закону Бугера–Ламберта–Бера интенсивность пучка на выходе из слоя $I = I_0 \exp(-\mu t) = I_0 \exp(-\tau_m \rho t)$, где μ и τ_m – линейный и массовый коэффициенты поглощения соответственно, ρ – плотность вещества. Коэффициент поглощения в значительной степени зависит от длины волны и атомного номера Z : τ_m быстро возрастает по закону $\tau_m \sim Z^3 \lambda^3$. Амплитудный (абсорбционный) рентгеновский контраст связан с вариацией плотности и/или толщины соседних областей исследуемого объекта и позволяет изучать его морфологию и особенности внутреннего строения.

Получение изображений в режиме фазового контраста часто предпочтительно из-за возможности достижения более высокой контрастности, особенно при более высокой энергии рентгеновских лучей. Различия в фазовом сдвиге лучей для областей образца с различной плотностью значительно больше, чем различия в линейных коэффициентах поглощения. Следовательно, использование фазоконтрастного изображения может значительно улучшить диагностику из-за чувствительности рентгеновских лучей к малым изменениям структуры исследуемых объектов. Объект исследования может вызвать отклонение лучей от первоначальной траектории на угол θ . В случае плоской границы раздела сред с показате-

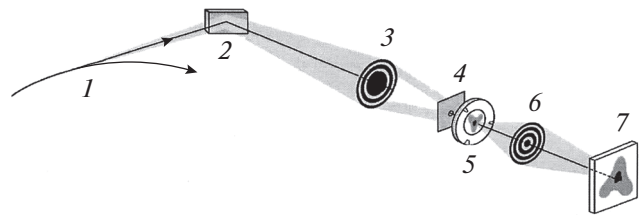


Рис. 3. Схема рентгеновского микроскопа, работающего на поворотном магните синхротронного накопителя [21]: 1 – траектория электронов, генерирующих СИ; 2 – зеркало; 3 – конденсорная зонная пластинка Френеля с центральной заглушкой; 4 – диафрагма для формирования пучка с заданной спектральной расходимостью; 5 – держатель образца; 6 – объективная зонная пластинка Френеля; 7 – детектор.

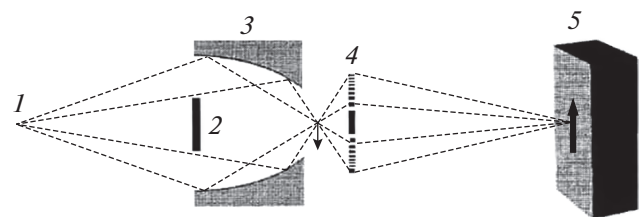


Рис. 4. Схема рентгеновского микроскопа с эллипсоидальным капилляром в качестве конденсора: 1 – источник излучения; 2 – заглушка; 3 – капилляр; 4 – объективная зонная пластинка Френеля; 5 – детектор [24].

лями преломления n_1 и n_2 лучи, падающие под углом θ_i , в соответствии с законом Снеллиуса отклонятся от первоначального направления на угол $\theta \approx (n_1 - n_2) \text{tg} \theta_i$. При криволинейной границе угол θ_i плавно меняется, что приведет к дивергенции (конвергенции) лучей на выходе из образца.

Один из способов получения фазового контраста заключается в использовании метода Цернике [25]. Полый конус рентгеновских лучей, освещающий образец, ориентирован на узкое кольцо в задней фокальной плоскости зонной пластинки Френеля (рис. 5). Толщину фазового кольца выбирают так, чтобы изменить фазу рентгеновских лучей, не отклоненных образцом, на $\pm \pi/2$. Однако лучи могут отклоняться образцом (дифрагировать на нем). В этом случае они достигают детектора, не проходя через фазовое кольцо. В результате интерференция между оптическими сигналами двух типов дает на детекторе изображение фазовых вариаций в образце [14, 19].

РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Поглощение рентгеновского излучения веществом связано с взаимодействием фотонов с электронами внутренних оболочек атома. При превышении энергии связи электрона с ядром (порога возбуждения) электрон может быть удален из ато-

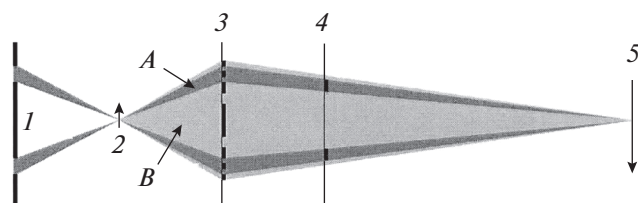


Рис. 5. Оптическая схема рентгеновского микроскопа, работающего в режиме фазового контраста Цернике: 1 – сформированный конденсором полый конический пучок рентгеновских лучей; 2 – образец; 3 – объективная зонная пластинка Френеля; 4 – фазовое кольцо; 5 – плоскость детектирования; А – недифрагированное излучение; В – дифрагированное излучение [14].

ма, что приводит к резкому возрастанию (скачку) поглощения рентгеновского излучения (рис. 6). Длину волны, соответствующую энергии порога возбуждения, называют краем поглощения данного элемента. Край поглощения является характерической величиной для каждого химического элемента, что позволяет однозначно определять элемент по его положению на абсолютной энергетической шкале. В зависимости от диапазона значений энергии спектроскопия поглощения разделяется на две части: низкоэнергетическую область, в которой существенным оказывается многократное рассеяние фотоэлектрона, называемую ближней, или околопороговой, тонкой структурой – XANES (X-ray absorption near edge structure); высокоэнергетическую область, называемую протяженной, или дальней, тонкой структурой – EXAFS (extended X-ray absorption fine structure), где главный вклад в поглощение дает однократное рассеяние фотоэлектрона. Как правило, спектральная область XANES простирается от ~ 10 эВ ниже и ~ 40 эВ выше K -края поглощения.

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 геометрии локального окружения поглощающего атома [26]. Пространственное распределение соответствующего элемента по образцу может быть восстановлено при сравнении двух изображений, полученных при значениях энергии выше и ниже края поглощения. Этот прием применим для образцов, содержащих химические элементы, края поглощения которых не перекрываются.

Сканирующий рентгеновский микроскоп можно использовать для количественного элементного анализа с субмикронным разрешением,

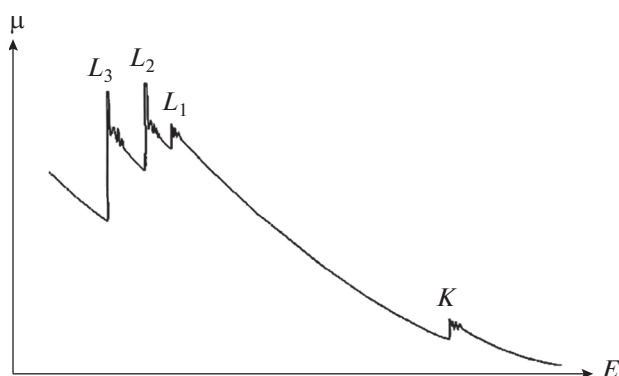


Рис. 6. Схематическое представление коэффициента поглощения рентгеновских лучей как функции энергии первичного фотона E для четырех краев поглощения (K , L_1 , L_2 и L_3) [26].

если эталонные XANES-спектры получены с точными шкалами массовых коэффициентов поглощения [27]. Объединение рентгеновских абсорбционных изображений, полученных при двух или более значениях энергии (если есть разница в рентгеновском поглощении материалов), приводит к системе линейных уравнений, которые могут быть решены, если количество полученных изображений равно или превышает количество компонентов. Таким образом, массив коэффициентов аппроксимации для данного компонента, полученный путем сравнения (подгонки) индивидуальных спектров с линейной комбинацией эталонных спектров, дает количественную химическую карту компонента [28]. Известно, что положение края поглощения рентгеновских лучей сильно зависит от степени окисления поглощающего атома: с увеличением степени окисления он смещается в область более высоких энергий. Сравнение спектра образца со спектром соединения, содержащего поглощающий атом с известной степенью окисления, позволяет сделать вывод о зарядовом состоянии данного атома в исследуемом соединении.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЗАВИСЯЩИХ ОТ ВРЕМЕНИ ПРОЦЕССОВ

Изучение динамики процессов в электрических батареях

Большое поле зрения, большой поток фотонов, хорошее пространственное и временное разрешение делают методику рентгеновской микроскопии в сочетании со структурной спектроскопией (XANES) перспективной для изучения динамики процессов, происходящих в батареях и аккумуляторах, позволяющей изучать корреляцию между эволюцией морфологии и структурными изменениями (фазовых превращениях) в

условиях *in situ* и *in operando*. Рентгеновский микроскоп обеспечивает пространственное разрешение 30–50 нм, временное разрешение 10 с и глубину зондирования 20–50 мкм с применением СИ в диапазоне перестраиваемой энергии 5–12 кэВ. С его помощью возможно изучение последовательного изменения материалов анода, катода и электролита во время цикла зарядки–разрядки батареи [29]. Для рентгеновской визуализации используют как абсорбционный [30–40], так и фазовый контраст Цернике [41–43].

Шредер с соавторами [44] продемонстрировали способность рентгеновского микроскопа в режиме *in situ* к изучению различных аккумуляторных систем, таких как цинк–кислород, натрий–кислород и металл–сера. Приведены общие рекомендации по использованию микроскопа для изучения батарей, например, учета необходимых аспектов в эксперименте и проблем, с которыми могут столкнуться исследователи во время анализа. Рентгеновский микроскоп дает возможность фиксировать соответствующую динамику во времени с точностью до доли секунды, позволяя, например, изучать реакции катализа [45], электрохимического синтеза [46] и коррозии [47]. Успехи, достигнутые в изучении динамики процессов, протекающих в литий-ионных аккумуляторах (в частности, структуры электродов до и после литирования/делитирования), описаны в обзоре [43].

В [35] исследовано поведение поверхности электрода Pb/PbSO₄ в свинцово-кислотной батарее. Визуализацию *in situ* проводили при энергии излучения 8 кэВ с большим полем зрения 40 × 40 мкм и временем экспозиции 20 с для каждого изображения. Очевидно, что сбор данных для спектральной характеристики батареи даже при увеличении его скорости может потребовать значительно большего времени. Так, для отслеживания фазовых превращений в катоде FeF₃ авторами [34] была собрана полная серия изображений в каждом состоянии разряда и заряда. Использовали поле зрения размером 40 × 40 мкм и ПЗС-камеру (2048 × 2048 пикселей). Каждая серия изображений была получена при сканировании *K*-края поглощения Fe (7112 эВ) от 7091 до 7285 эВ с шагом 2 эВ и с одним рентгеновским изображением на каждом шаге; серия содержала 512 × 512 спектров XANES. Спектры XANES в каждом пикселе создавали, строя зависимость коэффициента поглощения, нормализованного на контрольные спектры стандартных соединений (Fe³⁺F₃, Fe²⁺F₂ и Fe) для определения соотношения между различными Fe-содержащими фазами. Время экспозиции для каждого изображения составляло 4 с, создание каждой химической фазовой карты занимало 8 мин.

По мнению авторов [48] в случае сканирующего рентгеновского микроскопа время измерения одного пикселя исследуемого образца может быть равно примерно 1 мс. Если весь спектр XANES из-

меряют сразу, подразумевая, что 100-точечный спектр эффективно требует 100 мс/пиксель, изображение 64 × 64 пикселей при игнорировании дополнительного мертвого времени занимает ~7 мин. Тогда при размере рентгеновского зонда 30 нм поле зрения микроскопа будет ~2 × 2 мкм. Для визуализации фазовой эволюции в монокристаллических частицах LiFePO₄ авторы [49] при сканировании образца при энергии 704, 708.7 и 710.6 эВ в области *L*₃-края поглощения Fe с шагом 20 нм и с фокусом рентгеновских лучей 30 нм вынуждены были ограничиться полем зрения 7 × 2 мкм. По-видимому, из-за малого поля зрения времяразрешающая сканирующая рентгеновская микроскопия используется редко [37, 49, 50].

Картографический XANES в режиме *in situ* в значительной степени ограничен двумерным наблюдением, так как полученный сигнал обычно пространственно интегрируют по глубине. Довольно часто при изучении анизотропных фазовых превращений в технологически важных материалах метод не способен точно улавливать фазовую эволюцию. Трехмерная (томографическая) рентгеновская микроскопия появилась в качестве метода изображения, который может выявить трехмерную микроструктуру широкого ряда материалов. Неразрушающая природа рентгеновских лучей сделала технику чрезвычайно привлекательной для изучения динамики различных процессов в батареях в режиме реального времени [32, 51–54]. При сборе данных для томографической реконструкции в идеале держатель образца должен обеспечивать его вращение вокруг оси, нормальной к направлению распространения первичного пучка минимум на 180°. Конечное пространственное разрешение улучшается с увеличением количества проекций.

В [54] изучалось перераспределение фосфорной кислоты в высокотемпературном полимерном электролитном топливном элементе (НТ-PEFC) за счет миграции электролита от катода к аноду. Схема установки рентгеновской томографии показана на рис. 7. Монохроматический рентгеновский пучок СИ 1 фокусируется эллиптическим капилляром 2 на образце, установленном на держателе 4 с вертикальной осью вращения. Возбужденное в образце флуоресцентное характеристическое излучение с помощью объективной зонной пластинки Френеля 5 формирует на двухкоординатном детекторе 6 изображение облучаемой области образца. При повороте образца на 180° с шагом 0.09° и энергии пучка 20 кэВ было получено 2001 изображение. Экспозиция каждого изображения составляла 13 мс, в результате время каждого томографического сканирования было равно 26 с. Проекция были реконструированы с помощью эффективного алгоритма, основанного на методе Фурье [55].

Для изучения эволюции частиц фазы LiFePO₄ в литий-железо-фосфатном аккумуляторе в [54]

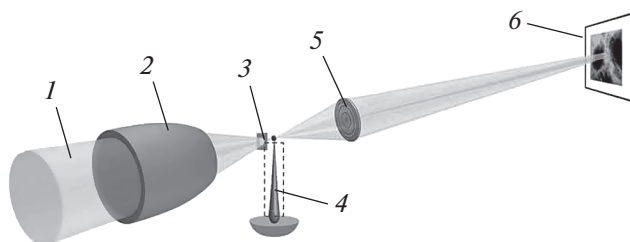


Рис. 7. Схема установки рентгеновской томографии: 1 – монохроматический пучок СИ; 2 – эллиптический капилляр; 3 – формирующая диафрагма; 4 – держатель образца; 5 – объективная зонная пластинка Френеля; 6 – двухкоординатный детектор [54].

была получена серия изображений XANES на разных стадиях зарядки в процессе делитирования при сканировании K -края поглощения Fe от 7092 до 7192 эВ с шагом 2 эВ и одним изображением на каждом шаге энергии. Каждое изображение было собрано в течение 10 с. Набор из 46 энергозависимых проекций сформировал массив данных, в котором каждый из $256 \times 256 \times 256$ вокселей содержал собственный спектр XANES. Подгонка полученных спектров XANES к линейной комбинации спектров двух стандартных фосфатных фаз (LiFePO_4 и FePO_4) для всех вокселей дала трехмерную карту распределения фаз по объему образца. При повторении этой процедуры в процессе зарядки аккумулятора была визуализирована 3D эволюция химического фазового превращения как функция времени зарядки (рис. 8).

Изучение процессов в магнитных структурах

В поисках новых высокоплотных и сверхбыстрых энергонезависимых устройств хранения данных исследователи сфокусировали внимание на

магнитных доменных стенках и вихрях. Они могут перемещаться на высоких скоростях как при возбуждении полем, так и под воздействием тока, синусоидального или импульсного. Именно управление магнитными вихрями посредством спина ученые рассматривают в качестве основы электроники будущего – спинтроники. В спинтронике для хранения и обработки информации важно не перемещение электронов, не перетекание электрических зарядов – ключевую роль играет спин и перемещение электронов с определенным спином, т.е. спиновый ток. Информацию может передавать не заряд, а спин. Совсем необязателен перенос заряженных частиц – они могут оставаться на месте, но их спины будут поворачиваться, передавая информацию “по цепочке”.

Использование рентгеновской микроскопии в стробоскопическом режиме накачка–зонд (магнитной рентгеновской микроскопии) открывает возможность высокого пространственно-временного разрешения спиновых картин, что необходимо для изучения магнетодинамики [56, 57]. Режим накачка–зонд относится к широко используемому режиму сбора данных для сверхвысокого временного разрешения. Накачка – короткий импульс магнитного поля, синхронизированный с периодичностью рентгеновского импульса синхротрона – зонда. Варьируя время задержки между импульсом накачки и зондирующим излучением, можно в реальном пространстве наблюдать временную эволюцию магнитной конфигурации. Длительность событий в режиме накачка–зонд составляет порядка длительностей импульсов накачки и зонда, которые обычно определяют временное разрешение этого метода (менее 100 пс [56, 58], экспериментальный “рекорд” – 70 пс [59, 60]). С целью получения достаточно хорошего отношения сигнал/шум накачка–зонд может повторяться многократно с фиксированными временными

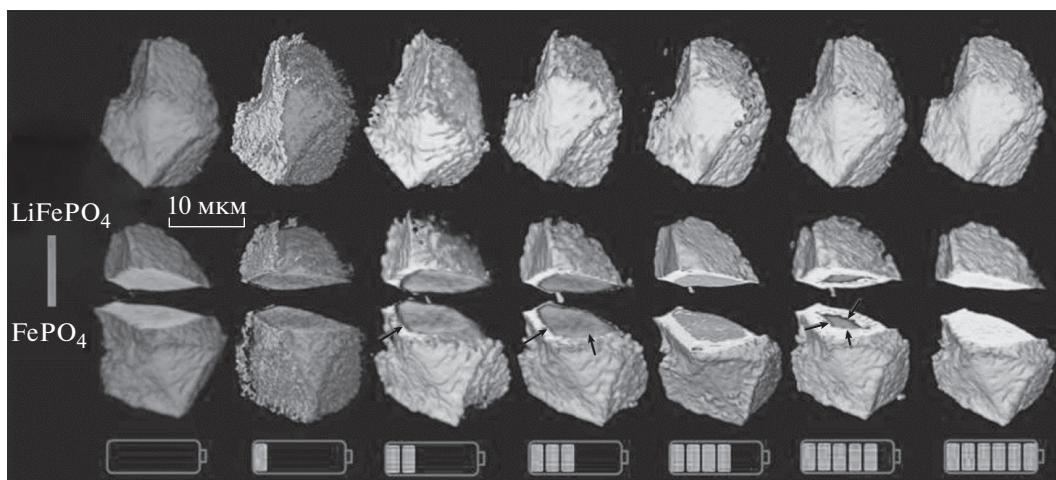


Рис. 8. Распределение фаз LiFePO_4 и FePO_4 в частице фосфата лития-железа в литий-железо-фосфатном аккумуляторе LiFePO_4 как функция времени зарядки. Разрезы частицы показывают изменение положения фазовой границы [54].

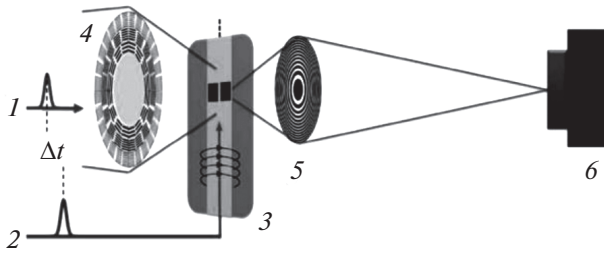


Рис. 9. Схема магнитного рентгеновского микроскопа: 1 – зондирующий импульс СИ; 2 – электрический импульс, “запускающий” накачку; 3 – образец; 4 – секториальный решетчатый конденсор; 5 – объективная зонная пластинка Френеля; 6 – двухкоординатный детектор; Δt – время задержки [64].

задержками, так что временное разрешение не зависит от скорости сбора данных детектором. Поэтому в режиме накачка–зонд успешно используют как обычные [56, 58, 60–65], так и сканирующие рентгеновские микроскопы [57, 59, 66–68].

В магнитной рентгеновской микроскопии в качестве контрастного механизма для визуализации структур используют эффект рентгеновского магнитного кругового дихроизма, т.е. зависимость коэффициента поглощения кругового поляризованного излучения от направления намагниченности в ферромагнетике. Схема стробоскопического рентгеновского микроскопа, описанного в [64], показана на рис. 9. Для обеспечения равномерного освещения образца пятном диаметром 20 мкм используются секториальный решетчатый конденсор 4 [69], состоящий из 940 дифракционных решеток размером 25×25 мкм. Образец отображается с 700-кратным увеличением на двумерный пиксельный детектор 6 с помощью зонной пластинки Френеля 5 диаметром 80 мкм и шириной внешней зоны 50 нм, обеспечивающей пространственное разрешение прибора до 65 нм. Для возбуждения магнитной структуры короткие импульсы электрического тока 2 индуцируют в образце 3 импульсы магнитного поля длительностью 186 пс. Возбуждение синхронизировано с рентгеновскими импульсами синхротрона 1, которые зондируют намагниченность в разные моменты времени Δt после накачки.

В [68] представлены прямые изображения с разрешением по времени процесса перемагничи-

вания элемента пермаллоя ($\text{Ni}_{78}\text{Fe}_{22}$) микронного размера с использованием магнитного сканирующего рентгеновского микроскопа (рис. 10). Элемент возбуждается микроволновым сигналом, наложенным на поле прямоугольного импульса электрического тока длительностью 2 нс. Область собственной резонансной частоты магнитного элемента идентифицируется с изменением частоты микроволнового возбуждения. Энергия рентгеновского излучения была настроена на край поглощения $L_3\text{Ni}$ (852.7 эВ), где для пермаллоя эффект рентгеновского магнитного кругового дихроизма дает наибольший магнитный контраст.

РЕНТГЕНОВСКАЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ МИКРОСКОПИЯ

Рентгеновская флуоресцентная микроскопия позволяет получать информацию о пространственном распределении различных химических элементов, а также об их химических состояниях и локальных конфигурациях атомов в материале. Принцип работы рентгеновского флуоресцентного микроскопа связан с фотовозбуждением электронов в освещенном рентгеновскими лучами объеме образца. Если энергия первичного рентгеновского кванта, поглощаемая связанным электроном, больше, чем энергия связи электрона, поглощающий электрон будет выбит с атомной орбитали. В последующий момент электрон, занимающий более высокий энергетический уровень, перейдет на освобожденную орбиталь, испуская квант с энергией, равной разности значений энергии между двумя состояниями. Поскольку энергия флуоресцентного кванта зависит только от энергии электронных уровней, а они являются характерными для каждого элемента, возникает характеристическое рентгеновское излучение. Так как каждый атом имеет конечное число уровней, между которыми возможны переходы только определенного типа, характеристическое рентгеновское излучение дает дискретный спектр, являющийся “отпечатком пальцев” конкретного элемента.

Важный параметр – безразмерная величина скачка поглощения S , которая находится как отношение линейных коэффициентов ослабления слева и справа от края поглощения. Скачок поглощения слабо зависит от порядкового номера

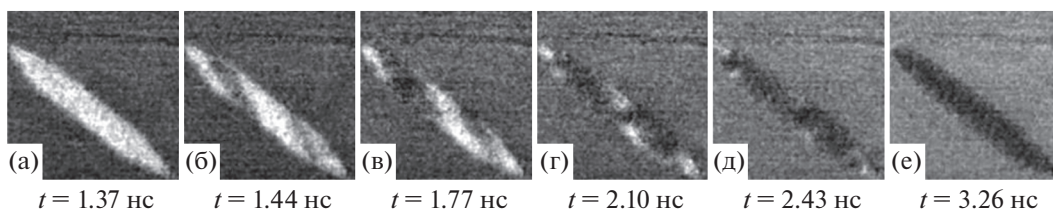


Рис. 10. Изображения процесса перемагничивания в элементе пермаллоя размером 4×0.4 мкм [68].

элемента ($S \sim 1/Z^{1/2}$). Например, для алюминия ($Z = 13$) скачок поглощения для K -серии $S_K = 12.6$, а для свинца ($Z = 82$) $S_K = 5.4$. Для атомных номеров от 47 до 92 скачки поглощения L -оболочки изменяются в пределах 1.23–1.11 (S_{L1}), 1.47–1.31 (S_{L2}) и 3.55–2.22 (S_{L3}) [70]. Доля возбужденных атомов, испускающих фотон, определяется с помощью безразмерного параметра ω , называемого выходом флуоресценции. Выход флуоресценции растет с атомным номером Z и с глубиной залегания оболочки. Так, для K -оболочки элементов с Z от 20 до 80 ω растет от 0.13 до 0.95, для L -оболочки тех же элементов – от 0.01 до 0.38. Интенсивность i -й линии флуоресцентного спектра I_i может быть описана приближенной формулой [70]:

$$I_i \sim \omega_q (\lambda_0/\lambda_i) (1 - 1/S_q) p_i c_A t, \quad (7)$$

где ω_q – выход флуоресценции, S_q – скачок поглощения q -уровня, λ_0 и λ_i – длины волн, соответственно, первичного излучения и регистрируемой i -й линии флуоресцентного излучения, p_i – доля интенсивности i -й линии от суммарной интенсивности всех линий q -серии химического элемента A с концентрацией c_A , t – глубина выхода флуоресцентного излучения:

$$t \approx (\mu_0/\sin \beta_0 + \mu_i/\sin \beta_\phi)^{-1}. \quad (8)$$

Здесь μ_0 , μ_ϕ – линейные коэффициенты поглощения первичного и флуоресцентного излучения, β_0 и β_ϕ – углы между направлениями входа первичного пучка и выхода флуоресцентного излучения и поверхностью образца. Ясно, что при $\lambda_0 > \lambda_q$ (λ_q – длина волны q -края поглощения) вакансия на q -оболочке не может возникнуть, и $I_i = 0$. Наибольшее значение I_i имеет при $\lambda_0 \approx \lambda_q$, если, конечно, $\lambda_0 < \lambda_q$. С дальнейшим уменьшением λ_0 величина I_i довольно быстро спадает. Таким образом, для обеспечения наибольшей интенсивности флуоресцентного излучения определенного элемента нужно выбрать такую длину волны первичного (возбуждающего) излучения, которая была бы как можно ближе к q -краю поглощения возбуждаемого элемента с коротковолновой стороны от этого края [70].

Рентгенофлуоресцентная микроскопия полного поля зрения

Для рентгеновской флуоресцентной визуализации, как правило, используют сканирующий рентгеновский микроскоп [6]. Распространить эту технику на времяразрешающие эксперименты нелегко, потому что сканирование приводит к длительному времени измерений. Напротив, рентгеновский флуоресцентный микроскоп полного поля зрения – очень удобный инструмент для элементного анализа в реальном времени. В нем первичный рентгеновский пучок не фокусируется, а непосредственно освещает исследуемую

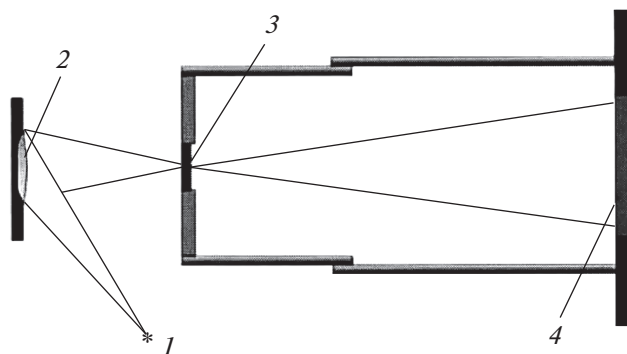


Рис. 11. Оптическая схема рентгеновского флуоресцентного микроскопа: 1 – источник рентгеновских лучей; 2 – исследуемая область образца; 3 – малое отверстие; 4 – pnCCD-детектор [71].

область образца. В результате образец испускает флуоресцентные лучи, которые после прохождения через отверстие малого размера попадают на детектор (рис. 11). Аналогично фотографической камере-обскуре отверстие создает перевернутое рентгеновское изображение образца [71, 72]. Детектором является энергодисперсионная ПЗС-камера (pnCCD), которая работает в режиме регистрации одиночных фотонов [7, 73, 74] и выбирает экспозицию таким образом, чтобы вероятность попадания на тот же самый пиксель детектора более одного фотона была незначительна. В этом случае сигнал будет пропорционален энергии попадающего на него фотона флуоресценции. Поэтому pnCCD объединяет хорошее пространственное и энергетическое разрешение.

В течение многих лет возможность изучения динамики процессов в химических системах оставалась мечтой для ученых. Так как химические реакции связаны с транспортировкой и перераспределением элементов, такая возможность была бы отличным инструментом для выяснения многих неизвестных явлений, например, в медицине и промышленности. Идея захвата движущихся изображений (стоп-кадров) с применением рентгеновского флуоресцентного микроскопа впервые была осуществлена в [75, 76] и получила дальнейшее развитие в [77–80]. В [80] были записаны многоэлементные рентгеновские изображения процесса роста дендритов цинка при электроосаждении с использованием СИ, камеры-обскуры с диаметром отверстия 50 мкм и металлооксидной полупроводниковой камеры. Для получения кинофильма каждые 2 мин регистрировали картину распределения цинка с использованием характеристической спектральной линии ZnK_α (рис. 12). В камере-обскуре изображение формируется так же, как в глазу человека. Но можно выбрать другой аналог – фасеточный глаз насекомого [81]. В режиме рентгеновского излучения такая система может быть реализована при расположении между образцом и детектором коллимирующих тру-

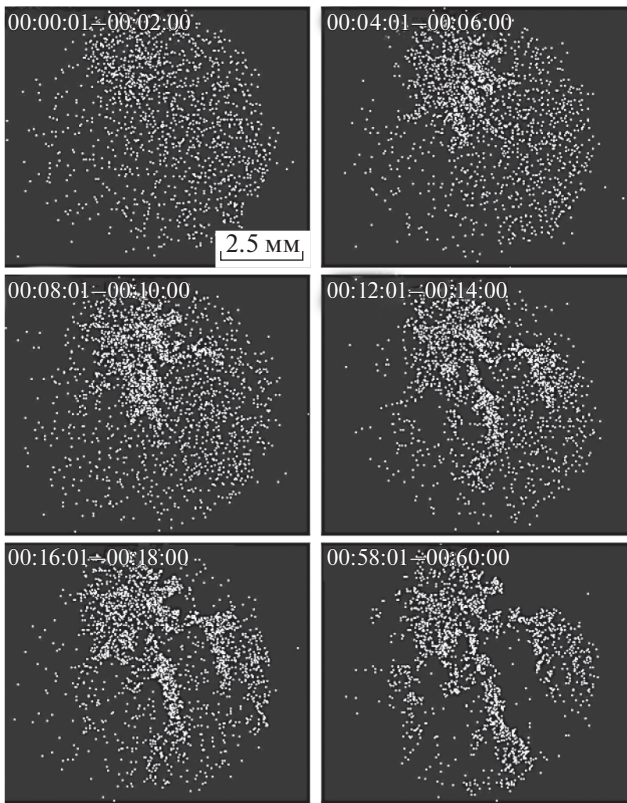


Рис. 12. Стоп-кадры кинофильма, отражающие динамику роста дендритов цинка при электроосаждении. Флуоресцентное излучение ZnK_{α} (текст) [80].

бок, каждая из которых направляет излучение из “своей” области образца в соответствующую область детектора, подавляя лучи из соседних областей [82].

Авторы [83] для флуоресцентной визуализации образца использовали микроканальную пластину из синтетического кварца, подобную двумерному коллиматору, толщиной $t = 1$ мм с многочисленными отверстиями диаметром $r = 6$ мкм (рис. 13б). В этом случае угловая расходимость составляет 6 мрад. Пространственное разрешение рентгеновской флуоресцентной визуализации определяется произведением угловой расходимости и расстояния от образца до детектора d . Например, при $d = 2.5$ мм может быть получено пространственное разрешение около 15 мкм. Заметим, что в отличие от камеры-обскуры на детектор проецируется прямое изображение образца (рис. 13). Предложенная схема визуализации может улучшить отношение сигнал/фон в десятки раз [84, 85].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ: ПЕРСПЕКТИВЫ И ВЫВОДЫ

Рентгеновская микроскопия с временным разрешением набирает обороты в гонке за универсальным высоким разрешением измерений для исследования сложной динамики наноразмерных явлений. Техника станет все более актуальной при решении научных задач широкого класса, для которых понимание локальных динамических реакций в реальном пространстве является ключом к использованию различных коллективных явлений. Чтобы реализовать потенциал рентгеновской микроскопии с временным разрешением, необходимо непрерывное улучшение пространственного и временного разрешения, которое будет в значительной степени зависеть от улучшения параметров источников рентгеновского излучения и контрольно-измерительных приборов конечных станций, использующих как СИ, так и лазе-

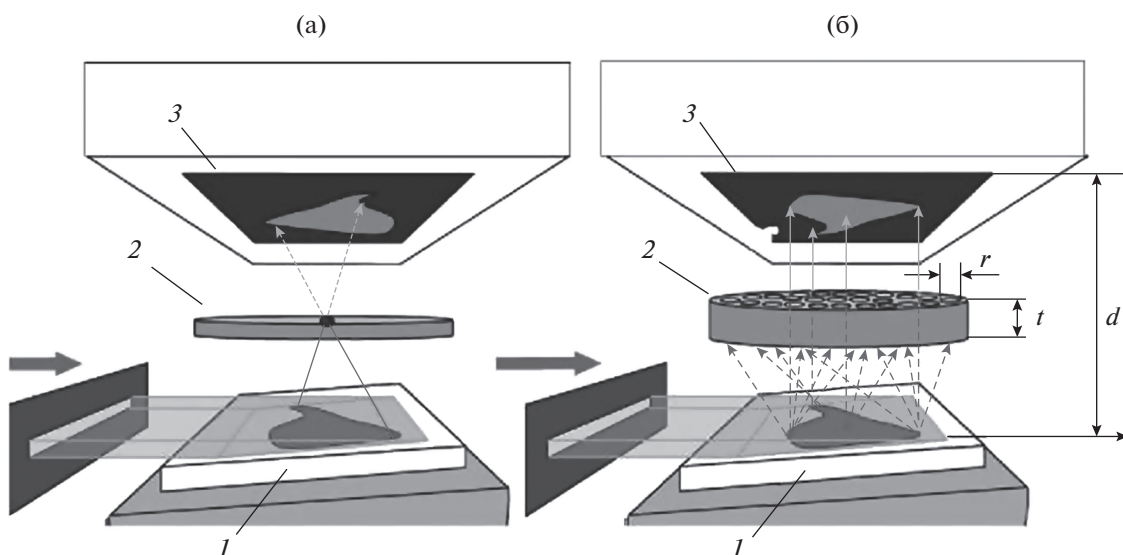


Рис. 13. Схемы рентгеновских флуоресцентных микроскопов, использующих в качестве оптического элемента малое отверстие (а) и многоканальную пластинку (б): 1 – исследуемый образец; 2 – пластинка с малым отверстием (а) и многоканальная пластинка толщиной t и диаметром каналов r (б); 3 – изображение на детекторе [84].

ры на свободных электронах. Рентгеновские импульсы будущих источников СИ с повышенными на несколько порядков яркостью и когерентностью значительно улучшат наноразмерное разрешение изображения и скорость передачи данных структурной динамики с временным разрешением ~100 пс.

Рентгеновская микроскопия во временной области с улучшенной яркостью и когерентностью излучения даст возможность сбора многомерных данных с чрезвычайно высокой скоростью. Ожидается, что хранение данных, память и вычислительные ресурсы, необходимые для анализа массивных наборов данных, полученных с помощью рентгеновских изображений с временным разрешением, усложнит вычислительную инфраструктуру на будущих источниках света. Нетрадиционные методы анализа, которые используют последние разработки в области сбора данных, как ожидается, дополняют традиционные алгоритмы реконструкции изображений, особенно в случаях, когда требуется быстрая обратная связь с экспериментом в реальном времени. Потенциал рентгеновской визуализации с разрешением во времени для будущих исследований материалов должен быть рассмотрен в контексте ограничений дозы облучения из-за возможности радиационного повреждения, которое в некоторых системах может быть сопоставимо с повреждением электронным пучком.

Таким образом, рентгеновская микроскопия с временным разрешением является важным инструментом для характеристики наноразмерной динамики в материалах. Дальнейшие разработки на модернизированных крупномасштабных рентгеновских установках улучшат пространственно-временное разрешение при исследовании наноразмерных процессов в реальном времени и обеспечат прогнозирование свойств материалов с высоким временным и пространственным разрешением [86].

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Helk T., Zürich M., Spielmann C.* // Struct. Dyn. 2019. V. 6. P. 010902.
2. *Wu Y., Liu N.* // Chem. 2018. V. 4. P. 438.
3. *Kirz J., Jacobsen C.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2009. V. 186. P. 012001.
4. *Janssens K., De Nolf W., Van Der Snickt G. et al.* // TrAC (Trends in Analytical Chemistry). 2010. V. 29. P. 464.
5. *Лудер В.В.* // УФН. 2017. Т. 187. С. 201.
6. *Лудер В.В.* // УФН. 2018. Т. 188. С. 1081.
7. *Strüder L.* // High Speed Imaging and Spectroscopy with Low Energy X-Rays, in *Synchrotron Light Sources and Free-Electron Lasers* / Ed. Jaeschke E.J. et al. Cham: Springer, 2015. P. 1.
8. *Rocha J.G., Ramos N.F., Lanceros-Mendez S. et al.* // Sens. Actuators. A. 2004. V. 110. P. 119.
9. *Strüder L.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2000. V. 454. P. 73.
10. *Palmer J. R., Morrison G. R.* // Rev. Sci. Instrum. 1992. V. 63. P. 828.
11. *Cesareo R., Gigante G.E., Castellano A.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 1999. V. 428. P. 171.
12. *Hitchcock A.P., Toney M.F.* // J. Synchr. Rad. 2014. V. 21. P. 1019.
13. *Müller M., Mey T., Niemeyer J., Mann K.* // Opt. Express. 2014. V. 22. P. 23489.
14. *Tkachuk A., Diewer F., Cui H. et al.* // Z. Kristallogr. 2007. V. 222. P. 650.
15. *Sakdinawat A., Attwood D.* // Nature Photonics. 2010. V. 4. P. 840.
16. *Лудер В.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 2017. № 11. С. 7.
17. *Kirz J., Jacobsen C., Howells M.* // Q. Rev. Biophys. 1995. V. 28. P. 33.
18. *Wu S.-R., Hwu Y., Margaritondo G.* // Materials. 2012. V. 5. P. 1752.
19. *Howells M., Jacobsen C., Warwick T., Bos A.* // Principles and Applications of Zone Plate X-Ray Microscopes, in *Science of Microscopy* / Ed. Hawkes P.W., Spence J.C.H. N.Y.: Springer, 2007. P. 835.
20. *Heck J.M., Attwood D.T., Meyer-Ilse W., Anderson E.H.* // J. X-Ray Sci. Technol. 1998. V. 8. P. 95.
21. *Chao W., Anderson E., Denbeaux G. et al.* // Opt. Lett. 2003. V. 28. P. 2019.
22. *Niemann B., D. Rudolph D., Schmahl G.* // Opt. Commun. 1974. V. 12. P. 160.
23. *Zeng X., Diewer F., Feser M. et al.* // Appl. Opt. 2008. V. 47. P. 2376.
24. *Guttman P., Zeng X., Feser M. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2009. V. 186. P. 012064.
25. *Zernike F.* // Z. Techn. Physik. 1935. B. 16. S. 454.
26. *Rehr J.J., Albers R.C.* // Rev. Mod. Phys. 2000. V. 72. P. 621.
27. *Koprinarov I.N., Hitchcock A.P., McCrory C.T., Childs R.F.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 21. P. 5358.
28. *Hitchcock A.P., Morin C., Heng Y. M. et al.* // J. Biomater. Sci. Polym. Ed. 2002. V. 13. P. 919.
29. *Yang N.-H., Song Y.-F., Liu R.-S.* // Front. En. Res. 2018. V. 6. P. 56.
30. *Wang J., Chen-Wiegart Y.K., Wang J.* // Chem. Commun. 2013. V. 49. P. 6480.
31. *Wang J., Chen-Wiegart Y.K., Wang J.* // Nat. Commun. 2014. V. 5. P. 4570.
32. *Weker J.N., Liu N., Misra S. et al.* // En. Environ. Sci. 2014. V. 7. P. 2771.
33. *Yang F., Liu Y., Martha S.K. et al.* // Nano Lett. 2014. V. 14. P. 4334.
34. *Li L., Chen-Wiegart Y.K., Wang J. et al.* // Nat. Commun. 2015. V. 6. P. 6883.
35. *Knehr K.W., Eng Ch., Chen-Wiegart Y.K.* // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 162. P. A255.
36. *Chen C.J., Pang W.K., Mori T. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 8824.
37. *Lim J., Li Y., Alsem D.H. et al.* // Science. 2016. V. 353. P. 566.
38. *Xu Y., Hu E., Zhang K. et al.* // ACS En. Lett. 2017. V. 2. P. 1240.

39. *Alemu T., Wang F.-M.* // J. Synchr. Rad. 2018. V. 25. P. 151.
40. *Bak S.-M., Shadik Z., Lin R. et al.* // NPG Asia Mater. 2018. V. 10. P. 563.
41. *Chao S.-C., Yen Y.-C., Song Y.-F. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2011. V. 158. P. A1335.
42. *Chao S.-C., Song Y.-F., Wang C.-C. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 22040.
43. *Yang N.-H., Song Y.-F., Liu R.-S.* // ACS En. Lett. 2018. V. 3. P. 1911.
44. *Schröder D., Bender C.L., Arlt T. et al.* // J. Phys. D. Appl. Phys. 2016. V. 49. P. 404001.
45. *Gonzalez-Jimenez I. D., Cats K., Davidian T. et al.* // Angew. Chem. 2012. V. 124. P. 12152.
46. *Tay S.E.R., Goode A.E., Weker J.N. et al.* // Nanoscale. 2016. V. 8. P. 1849.
47. *Koronfel M.A., Goode A.E., Weker J.N. et al.* // NPJ Mater. Degrad. 2018. V. 2. P. 8.
48. *De Groot F.M.F., de Smit E., van Schooneveld M.M. et al.* // ChemPhysChem. 2010. V. 11. P. 951.
49. *Ohmer N., Fenk B., Samuelis D. et al.* // Nat. Commun. 2015. V. 6. P. 6045.
50. *De Smit E., Swart I., J. Creemer F. et al.* // Nature. 2008. V. 456. P. 222.
51. *Liu Y., Wang J., Azuma M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. P. 043108.
52. *Eberhardt S.H., Marone F., Stampanoni M. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163. P. F842.
53. *Yermukhambetova A., Tan C., Daemi S.R. et al.* // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 35291.
54. *Wang J., Chen-Wiegart Y.K., Eng C. et al.* // Nat. Commun. 2016. V. 7. P. 12372.
55. *Marone F., Stampanoni M.* // J. Synchr. Rad. 2012. V. 19. P. 1029.
56. *Stoll H., Puzic A., van Waeyenberge B., Fischer P.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 3328.
57. *Puzic A., Van Waeyenberge B., Chou K.W. et al.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 10E704.
58. *Fischer P., Kim D.H., Mesler B.L. et al.* // J. Magn. Mater. 2007. V. 310. P. 2689.
59. *Chou K.W., Puzic A., Stoll H. et al.* // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. P. 08F305.
60. *Kasai S., Fischer P., Im M.-Y. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 237203.
61. *Fischer P.* // IEEE Trans. Magn. 2008. V. 44. P. 1900.
62. *Bocklage L., Krüger B., Eiselt R. et al.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 180405(R).
63. *Wortmann D., Koch J., Reininghaus M. et al.* // J. Laser Appl. 2012. V. 24. P. 042017.
64. *Wessels P., Ewald J., Wieland M. et al.* // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 184417.
65. *Woo S., Song K.M., Han H.S. et al.* // Nat. Commun. 2017. V. 8. P. 15573.
66. *Vansteenkiste A., De Baerdemaeker J., Chou K.W. et al.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 144420.
67. *Vansteenkiste A., Chou K., Weigand M. et al.* // Nature Phys. 2009. V. 5. P. 332.
68. *Rao S., Rhensius J., Bisig A. et al.* // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 10695.
69. *Vogt U., Lindblom M., Charalambous P. et al.* // Opt. Lett. 2006. V. 31. P. 1465.
70. *Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н.* Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982. 207 с.
71. *Silva A.L.M., Oliveira C.A.B., Gouvêa A.L. et al.* // Anal. Bioanal. Chem. 2009. V. 395. P. 2073.
72. *Romano F.P., Caliri C., Cosentino L. et al.* // Anal. Chem. 2014. V. 86. P. 10892.
73. *Strüder L., Bräuninger H., Maier M. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 1990. V. 288. P. 227.
74. *Strüder L.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2000. V. 454. P. 73.
75. *Sakurai K., Eba H.* // Anal. Chem. 2003. V. 75. P. 355.
76. *Sakurai K., Mizusawa M.* // AIP Conf. Proc. 2004. V. 705. P. 889.
77. *Tack P., Garvoet J., Bauters S. et al.* // Anal. Chem. 2014. V. 86. P. 8791.
78. *Nakata A., Fukuda K., Murayama H. et al.* // Electrochem. 2015. V. 83. P. 849.
79. *Zhao W., Sakurai K.* // ACS Omega. 2017. V. 2. P. 4363.
80. *Zhao W., Sakurai K.* // J. Synchr. Rad. 2019. V. 26. P. 230.
81. *Wroblewski T.* // Rad. Phys. Chem. 2001. V. 61. P. 329.
82. *Wroblewski T.* // Synchr. Rad. News. 1996. V. 9. P. 14.
83. *Eba H., Sakurai K.* // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 252. P. 2608.
84. *Sakurai K., Zhao W.* // Adv. X-Ray Chem. Anal. Jpn. 2018. V. 49. P. 83.
85. *Zhao W., Hirano K., Sakurai K.* // J. Anal. At. Spectr. 2019. V. 34. P. 2273.
86. *Wen H., Cherukara M.J., Holt M.V.* // Annu. Rev. Mater. Res. 2019. V. 49. P. 389.

Time-Resolved X-Ray Microscopy

V. V. Lider*,**

Shubnikov Institute of Crystallography, FRC "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, 119333 Russia

**e-mail: lider@ns.crys.ras.ru*

***e-mail: vallider@yandex.ru*

The review is devoted to time-resolved X-ray microscopy, designed to obtain an image of an object under study in real space in two or three dimensions using elements of focusing optics. A full-field X-ray microscope and a scanning X-ray microscope are described, and the possibilities of their use together with XANES and X-ray fluorescence methods for studying time-dependent processes in condensed media are considered.

Keywords: X-rays, X-ray optics, X-ray microscopy, X-ray tomography, XANES, X-ray fluorescence, *in situ*, *in operando*.