

УДК 543.427.4:621.384:550.4.02:550.4.07

СТАНЦИЯ РФА-СИ НА НАКОПИТЕЛЬНОМ КОЛЬЦЕ ВЭПП-4М

© 2019 г. А. А. Легкодимов¹, *, К. Э. Купер¹, Ю. П. Колмогоров², Г. Н. Баранов¹

¹Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск, Россия

²Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия

*E-mail: a_legkodimov@mail.ru

В работе дано описание разработки и реализации метода РФА-СИ в диапазоне жестких рентгеновских фотонов (40–120 кэВ) на станции синхротронного излучения накопителя ВЭПП-4М, функционирующей в Сибирском центре синхротронного и терагерцевого излучения (СЦСТИ). В статье представлены основные характеристики станции, описана ее компоновка и оборудование (монохроматор, фильтр-поглотитель, детектор и т.д.). Представлен рентгенофлуоресцентный спектр на энергии возбуждения 112 кэВ, полученный на станции РФА-СИ накопительного кольца ВЭПП-4М. Приводятся результаты минимальных пределов обнаружения редкоземельных элементов по анализу данного спектра РФА-СИ.

DOI: 10.1134/S0367676519020194

ВВЕДЕНИЕ

Рентгенофлуоресцентный анализ широко используется в промышленности и в научных лабораториях, где в качестве источников возбуждения, в основном, используются рентгеновские трубки.

Развитие, в течение последних 40 лет, источников синхротронного излучения способствовало открытию новых научных методик использования рентгенофлуоресцентного анализа на синхротронном излучении. В частности, использование ярких и жестких монохроматических рентгеновских лучей с линейной поляризацией позволило радикально улучшить пределы обнаружения химических элементов в исследуемых образцах, проводить анализ тяжелых элементов, используя K -линии спектра, выполнять двумерный и трехмерный локальный анализ образцов [1–3].

Первые эксперименты по анализу тяжелых элементов по K -линиям спектров с использованием синхротронного излучения проводились на источниках первого поколения на ВЭПП-4 в Новосибирске, СССР [4–6], и HASYLAB в Гамбурге, Германия [7], и на источниках второго поколения NSLS в Брукхевене, США [8]. В этих работах показано, что монохроматическое возбуждение значительно уменьшает фоновый сигнал по сравнению с возбуждением “белым” пучком и идеально подходит для анализа тяжелых элементов в следовых количествах. На источниках синхротронного излучения третьего поколения ESRF во Франции и Spring-8 в Японии проводятся научные эксперименты по анализу различных образцов на содержание редкоземельных и тяжелых элементов по K -линиям [9, 10] с использованием высокоэнергетических монохроматических квантов (более 100 кэВ). В этих работах показано, что

минимальные пределы обнаружения для панорамного анализа всех лантаноидов могут быть определены с чувствительностью порядка 1 млн^{-1} .

В статье описывается основное оборудование, используемое на станции, компоновка канала и основные параметры станции синхротронного излучения РФА-СИ на накопителе ВЭПП-4М [11]. Данная станция функционирует в Сибирском центре синхротронного излучения с 2014 г. Первые экспериментальные результаты по использованию жесткого рентгеновского монохроматического излучения на станции для исследования редкоземельных элементов методом РФА-СИ опубликованы в работе [12]. В конце 2017 г. на накопительном кольце ВЭПП-4М была проделана модернизация. Во-первых, в прямолинейном промежутке накопителя ВЭПП-4М, семиполосный вигглер с магнитным полем 1.2 Тл, был заменен на девятиполосный вигглер с полем 1.9 Тл [13]. Во-вторых, рабочая энергия электронного сгустка в накопителе была увеличена с 4 до 4.5 ГэВ, средний ток – с 10 до 40 мА. Такая модернизация накопительного кольца ВЭПП-4М позволила повысить плотность потока фотонов на станции РФА-СИ в области энергии фотонов 120 кэВ более чем в 100 раз.

ОПИСАНИЕ И КОМПОНОВКА СТАНЦИИ РФА-СИ

Монохроматор

Монохроматор работает в параллельной (бездисперсионной) оптической схеме (n, n) (см. рис. 1). На монохроматоре в качестве энерго-диспергирующих элементов применяются монокристаллы кремния с кристаллографической плоскостью $\langle 111 \rangle$. Рабочие углы Брэгга монохроматора

для этих кристаллов составляют $1^\circ-3^\circ$, что соответствует перестраиваемой энергии фотонов от 120 до 40 кэВ соответственно. Расстояние между кристаллами (поперек пучка СИ) составляет 4 мм, при этом выходной пучок параллелен входному с вертикальным смещением вниз на 8 мм. При такой геометрии кристаллов и малых рабочих углах монохроматора перемещение монохроматического пучка на втором кристалле составляет более 150 мм при перестройке энергии фотонов от 40 до 120 кэВ. Поэтому для второго кристалла предусмотрен длинный держатель, более 200 мм вдоль пучка, который установлен на платформу с пьезоподстройкой, что позволяет прецизионно подстраивать второй кристалл относительно первого и выводить монохроматическое излучение в экспериментальный объем, находящийся на расстоянии 15 метров от монохроматора. Плоскость первого кристалла совмещена с осью вращения гониометра. Точная установка первого кристалла на медианную плоскость пучка СИ осуществляется с помощью трех моторизованных микровинтов, которые перемещают монохроматор в вертикальной плоскости как целое. В качестве гониометра используется угловая подвижка с разрешением по углу 10^{-3} градуса.

Размеры первого и второго кристалла, в поперечном направлении относительно пучка СИ, одинаковы и составляют 80 мм, а вдоль пучка СИ первый кристалл имеет размер 40 мм, второй 110 мм, толщина обоих кристаллов 10 мм. Разрешающая способность ($n, -n$) монохроматора $\Delta E/E$ определяется следующим выражением [14]:

$$\frac{\Delta E}{E} = \sqrt{\left(\frac{\delta E}{E}\right)^2 + [\Delta\theta \operatorname{ctg}(\theta)]^2},$$

где $\delta E/E$ – разрешающая сила кристалла, для кристалла Si $\langle 111 \rangle$ она составляет $1.3 \cdot 10^{-4}$, $\Delta\theta = S/L$ – вертикальная угловая расходимость пучка, задаваемая вертикальным размером щели S (~ 1 мм) и расстоянием L (~ 17 м) от источника до монохроматора. Видно, что при рабочих углах Брэгга от 1° до 3° в разрешающую способность монохроматора будет вносить наибольший вклад второй член, отвечающий за геометрические параметры (величина апертуры в направлении дисперсии и расстояние до источника). Так, при наименьшем угле Брэгга 1° (энергия фотонов порядка 120 кэВ) разрешающая способность монохроматора ($n, -n$) составляет $3 \cdot 10^{-3}$.

Монохроматор оснащен входными и выходными щелями, которые позволяют прецизионно изменять вертикальный и горизонтальный размеры падающего пучка СИ. Щели выполнены из тантала (Ta) толщиной 3 мм, обладающего высокими абсорбционными свойствами. Входные щели формируют геометрические размеры пучка (вертикаль, горизонталь), падающего на первый

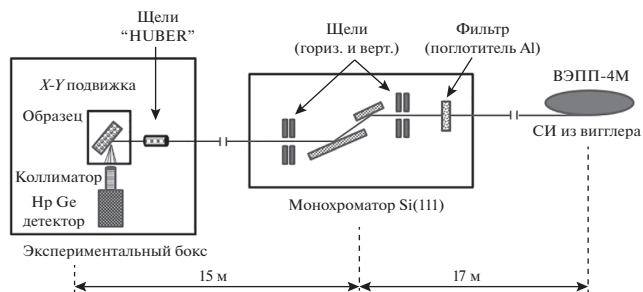


Рис. 1. Схема экспериментальной станции РФА-СИ на ВЭПП-4М.

кристалл монохроматора. Обычно для экспериментов РФА-СИ этот размер составляет 1 мм по вертикали и 50 мм по горизонтали, что соответствует при энергии электронного сгустка в накопителе 4.5 ГэВ и токе электронов 20 мА падающей мощности на первый кристалл около 45 Вт. Достаточно большой размер по горизонтали необходим для равномерного прогрева первого кристалла монохроматора. Также еще одной из функций входных рентгеновских щелей монохроматора является поглощение мощности СИ, прошедшей через фильтр-поглотитель, что, в свою очередь, уменьшает тепловую и радиационную нагрузки первого кристалла и остальных элементов монохроматора. Основное назначение выходных рентгеновских щелей заключается в поглощении “белого” пучка СИ, прошедшего сквозь монохроматор, и в предварительном формировании горизонтального размера монохроматического пучка. Выходная щель, поглощающая “белый” пучок СИ, выполнена из тантала (Ta) толщиной 10 мм.

Рабочее давление в объеме монохроматора и в бимлайне составляет 10^{-2} Торр. Для вакуумной развязки монохроматора с бимлайном по обе стороны монохроматора установлены бериллиевые окна размером 120 мм по горизонтали и 20 мм по вертикали, толщина Ве – 300 мкм. Также бериллиевое окно установлено перед экспериментальным объемом, в котором рабочей средой является воздух.

Фильтр (поглотитель мощности СИ)

Рабочая энергия электронного сгустка в накопителе составляет 4.5 ГэВ при среднем токе электронов около 20 мА. Магнитное поле в девятиполюсном вигглере составляет 1.9 Тл. Расчеты, сделанные программой ХОР [15] показывают, что при этих параметрах полная мощность СИ, приходящая в район установки монохроматора (5 мм по вертикали и 50 мм по горизонтали), составляет 360 Вт. Для защиты от перегрева рентгенооптических элементов на станции РФА-СИ перед



Рис. 2. Фотография экспериментального объема станции РФА-СИ на ВЭПП-4М.

монохроматором вводится охлаждаемый водой фильтр-поглотитель. Мы использовали алюминиевый фильтр толщиной 5 мм, который поглощает 72% мощности падающего излучения. Спектрально фильтр поглощает длинноволновую часть спектра, не используемую в наших экспериментах.

Детектор

Для регистрации спектров рентгенофлуоресценции на станции РФА-СИ используется энергодисперсионный полупроводниковый детектор с кристаллом из сверхчистого германия фирмы CANBERRA “GUL0110” (толщина кристалла Ge 10.5 мм, площадь 100 мм²), разрешение детектора $\Delta E = 125$ эВ на энергии фотонов 5.9 кэВ и $\Delta E = 460$ эВ на энергии фотонов 122 кэВ. Детектор устанавливается под углом 90° к возбуждающему пучку в плоскости линейной поляризации СИ. Это оптимальный выбор направления детектирования, при котором фон от упругого и комптоновского рассеяний первичного излучения минимален. Вид установки РФА-СИ показан на рис. 2. Для локализации интересующей области анализа на образце монохроматический пучок перед образцом ограничивался танталовыми горизонтальными и вертикальными щелями фирмы “HUBER”. Расстояние от щелей до образца составляет 500–700 мм. На приёмную часть детектора устанавливается конусообразный защитный свинцовый или вольфрамовый экран, имеющий в центре отверстие диаметром 5 мм. Экран блокирует попадание излучения на краевые области детектора, позволяет снизить фон, обусловленный неполным сбором заряда в детекторе, а также поглощает внешнее фоновое рассеяние.

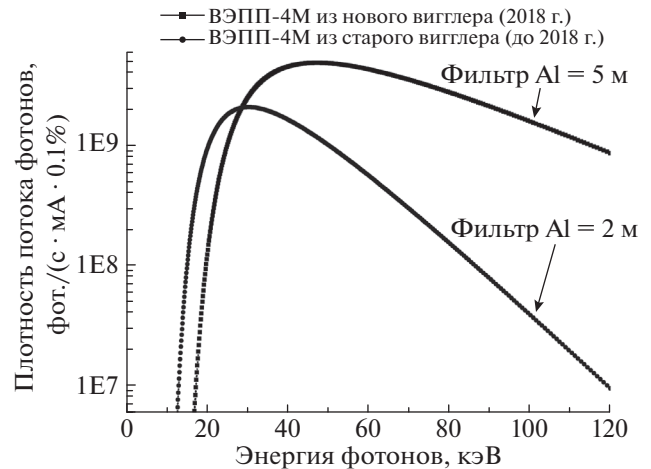


Рис. 3. Расчетные спектральные плотности потока фотонов накопительного кольца ВЭПП-4М, падающих на 1 мм² площади первого кристалла монохроматора (1 мм по вертикали, 1 мм по горизонтали) в секунду, нормированные на 1 мА тока накопителя.

Расстояние от приемной части детектора до образца составляет 20–50 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 3. представлены расчетные спектральные плотности потока фотонов на станции РФА-СИ, падающих на 1 мм² площади первого кристалла монохроматора (1 мм по вертикали, 1 мм по горизонтали) в секунду, нормированные на 1 мА тока накопителя. Спектральные плотности потока фотонов представлены до модернизации (до 2018 г.) и после модернизации (в настоящее время). Вычисление спектрального распределения плотности потоков фотонов СИ на станции “РФА-СИ” проводилось с учетом алюминиевых фильтров толщиной 2 мм (для старого) и 5 мм (для нового) вигглера, установленных для предотвращения перегрева рентгенооптических элементов, использовавшихся во время проведения эксперимента.

На рис. 4. представлен спектр рентгенофлуоресценции, полученный при облучении стандартного образца монохроматическим пучком с энергией возбуждения 112 кэВ. Время накопления спектра составляло 600 с. Синхротронное излучение генерировалось девятиполюсным вигглером, установленным в прямолинейном промежутке накопителя ВЭПП-4М. Рабочая энергия электронного сгустка в накопителе составляла 4.5 ГэВ при среднем токе электронов около 20 мА. Магнитное поле в вигглере составляло 1.9 Тл. Эти параметры позволили обеспечить высокий поток рентгеновских фотонов с энергией более 100 кэВ.

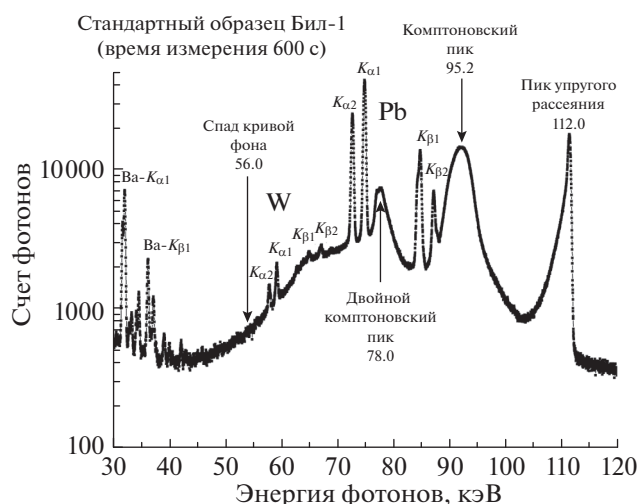


Рис. 4. РФА-спектр от стандартного образца БИЛ-1 (байкальский ил), энергия возбуждения 112 кэВ, время измерения 600 с.

В качестве образца использовался российский стандартный образец (СО) БИЛ-1 (ил озера Байкал) [16]. Образец прессовался в тонкую таблетку с поверхностной плотностью 30 мг · см⁻².

Значение минимального предела обнаружения (MDL) рассчитывалось по следующему уравнению:

$$MDL = 3C_0 \sqrt{\frac{I_b}{I_p}},$$

где I_b – счет фона (background count), I_p – счет сигнала (peak count), C_0 – содержание элемента в стандартном образце (СО).

На основании анализа спектра рис. 4. были определены минимальные пределы обнаружения редкоземельных элементов в образце. Результаты представлены в табл. 1. Анализ спектров проводился с помощью программы AXIL (QAXS).

Результаты по минимальным пределам обнаружения редкоземельных элементов, полученные на станции РФА-СИ накопительного кольца ВЭПП-4М, сравнимы с результатами, полученными на SPring-8 в Японии на энергии возбуждения 116 кэВ [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Станция РФА-СИ на накопительном кольце ВЭПП-4М, оснащенная системой детектирования спектров рентгенофлуоресценции и методикой их анализа в диапазоне энергий фотонов от 40 до 120 кэВ, является необходимым инструментом при анализе геологических, археологических, геохимических образцов, содержащих тяжелые и редкоземельные элементы. Панорамное определение всей группы редкоземельных элементов, полученное неразрушающим методом РФА-СИ на накопительном кольце ВЭПП-4М, в России на данный момент времени уникально.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 17-45-

Таблица 1. Минимальные пределы обнаружения редкоземельных элементов, рассчитанные по спектру РФА-СИ стандартного образца БИЛ-1 на рис. 4, для времени измерения 600 с

Элемент	Содержание, млн ⁻¹	I_p (счет сигнала)	I_b (счет фона)	MDL, млн ⁻¹
La	45	13 374	17 248	1.3
Ce	80	24 716	16 541	1.2
Pr	8	2 685	15 741	1.1
Nd	39	14 350	15 681	1.0
Sm	7	2 908	14 390	0.9
Eu	1.4	1 158	14 891	0.4
Gd	5.8	2 681	15 117	0.8
Tb	0.9	1 220	15 413	0.3
Dy	4.6	2 996	16 899	0.6
Ho	1	648	18 077	0.6
Er	2.6	1 517	19 551	0.7
Tm	0.42	484	22 191	0.4
Yb	2.9	1 690	24 347	0.8
Lu	0.4	1 213	27 428	0.2

540618 p_a, работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “СЦСТИ” на базе ВЭПП-4М ИЯФ СО РАН, поддержанного Минобрнауки России (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62117X0012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sparks C.J.Jr.* // Synchrotron Radiation Res. 1980. V. 14. P. 459.
2. *Iida A.* // X-Ray Spectrometry. 2011. V. 40. Is. 5. P. 376.
3. *Legkodymov A.A., Bryanskaya A.V. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2013. V. 77. № 9. P. 1185.
4. *Baryshev V.B., Gil'bert A.E., Koz'menko O.A. et al.* // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. Sec. A. 1987. V. 261. № 1–2. P. 272.
5. *Dar'in A.V., Bobrov V.A.* // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. Sec. A. 1987. V. 261. № 1–2. P. 292.
6. *Khvostova V.P., Trunova V.A.* // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. Section A. 1987. V. 261. № 1–2. P. 295.
7. *Janssens K., Vincze L., Vekemans B. et al.* // J. Analyt. Atom. Spectrom. 1998. V. 40. Is. 5. P. 339.
8. *Chen J.R., Chao E.C.T., Back J.M. et al.* // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. Sec. B. 1993. V. 75. № 1–4. P. 576.
9. *Snigirev A., Snigireva I., Engstroem P. et al.* // Rev. Sci. Instrum. 1995. V. 66. № 2. P. 1461.
10. *Nakai I., Terada Y., Ito M., Sakurai Y.* // J. Synchrotron Rad. 2001. V. 8. № 2. P. 360.
11. *Piminov P.A. et al.* // Phys. Proc. 2016. V. 84. P. 19.
12. *Legkodymov A.A., Kuper K.E., Naz'mov V.P., Kolmogorov Yu.P.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. № 1. P. 103.
13. *Baranov G. et al.* // Synchrotr. and Free Electron Laser Rad.: Gener. and Appl. (SFR-2018). 2018. P. 93.
14. *Pianetta P., Lindau I.* // J. Electron Spectr. and Rel. Phenom. 1977. V. 11. № 1. P. 13.
15. *Rio M.S., Dejus R.J.* // XOP: Recent Dev. SPIE Proc. 1998. V. 3448. P. 340.
16. http://www.igc.irk.ru/ru/content_page/148-eksperimentalnye-obraztsy/2412-bil-1-gso-7126-94.