

УДК 538.971:538.915

СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ МИКРОКАНАЛЬНЫХ ПЛАСТИН И ВОЗБУЖДЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ВНУТРИ ПОЛЫХ МИКРОКАПИЛЛЯРОВ

© 2019 г. М. И. Мазурицкий¹, *, А. М. Лерер¹, С. К. Кулов², Д. Г. Самканашвили²

¹Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

²ООО ВТЦ “БАСПИК”, 362021 Владикавказ, Россия

*E-mail: mazurmik@gmail.com

Поступила в редакцию 15.09.2018 г.

После доработки 05.11.2018 г.

Принята к публикации 05.11.2018 г.

С использованием лабораторного спектрометра для микрофлуоресцентного анализа и источника синхротронного излучения исследована поверхность микроканальных пластин. Использование математической статистики дало возможность оценить степень гомогенности, сравнить химический состав поверхности разных образцов микроканальных пластин. Определены условия, при которых пучок синхротронного излучения возбуждает рентгеновскую флуоресценцию, распространяющуюся внутри полых микроканалов. Экспериментально и теоретически исследована дифракция рентгеновского излучения и пространственное распределение флуоресценции на выходе из микроканальных пластин для энергии, соответствующей области аномальной дисперсии вблизи $SiL_{2,3}$ -краев поглощения. В длинноволновом диапазоне рентгеновского излучения исследована связь элементного состава поверхности микроканальных пластин с угловым распределением синхротронного излучения, прошедшего сквозь микрокапилляры.

Ключевые слова: микроканальные пластины, поликапиллярная оптика, рентгенофлуоресцентный анализ, каналирование рентгеновской флуоресценции, диэлектрический волновод.

DOI: 10.1134/S020735281906009X

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, поверхность твердого тела имеет особые физико-химические свойства, которые отличаются от объемных характеристик вещества и определяют многие процессы, в том числе взаимодействие с заряженными частицами и электромагнитным излучением. Эти свойства в значительной степени обусловлены технологией формирования приповерхностных слоев, взаимодействием с атмосферой и другими факторами, имеющими место в процессе получения, хранения и транспортировки образцов. Особый интерес представляет исследование взаимодействия с рентгеновским излучением материалов, имеющих технологически модифицированную слоистую поверхность [1–3], обладающую специальными свойствами и особыми характеристиками, определяемыми изменяющейся по глубине диэлектрической проницаемостью.

Микроканальные пластины используются в вакууме как многоканальные вторично-электронные преобразователи, детекторы и усилители потоков заряженных частиц [4]. Они представляют собой поликапиллярные системы, содержащие стеклянные полые микроканалы. Кроме

того, их применяют для фильтрации рентгеновского излучения, формирования профилей пучков [5, 6].

Как известно, микроканальная пластина – изделие, в котором стекло выполняет не только конструкционные функции, но также является активным материалом, поверхность которого взаимодействует с заряженными частицами и излучением. Благодаря ряду уникальных свойств (компактности, пространственному разрешению, высокому быстродействию) микроканальные пластины находят все возрастающее применение в различных областях науки и техники.

Микрорентгенофлуоресцентный анализ (микроРФА) является одним из неразрушающих методов исследования элементного состава микрообластей и анализа распределения химических элементов на поверхности, что достигается фокусировкой первичного рентгеновского излучения с помощью поликапиллярной линзы [7]. МикроРФА позволяет также исследовать степень неоднородности (гетерогенности) элементного состава поверхности.

Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом порождает многочисленные вторич-

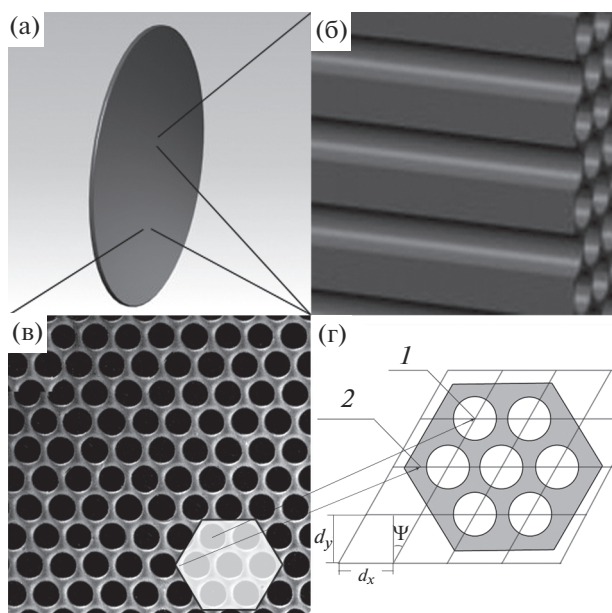


Рис. 1. Микроканальная пластина: а — общий вид; б — продольное (вдоль микроканалов) сечение; в — поверхность; г — схематичное изображение в поперечном сечении расположения микроканалов: 1 — полые цилиндрические микроканалы, 2 — их стенки (оболочка).

ные процессы, в том числе упругое и неупругое рассеяние. Интерес представляют методики скользящего падения, основанные на регистрации вторичного рентгеновского излучения, выходящего из приповерхностного слоя исследуемого вещества. Резонансное рассеяние рентгеновских лучей вблизи краев поглощения еще называют аномальным рассеянием. Флуоресцентное излучение появляется как результат резонансного рассеяния, происходящего в случае, когда энергия фотонов падающего излучения близка к энергии ионизации основных оболочек атомов, входящих в состав вещества. Энергия поглощенного фотона необходима для перехода электрона с внутреннего уровня в незанятые состояния внешних оболочек атома или в непрерывный спектр.

Настоящая работа посвящена исследованию химического состава поверхности микроканальных пластин, а также дифракции длинноволнового рентгеновского излучения на выходе из пластин. Исследована связь элементного состава поверхности пластин с угловым распределением синхротронного излучения, прошедшего сквозь микрокапилляры, в длинноволновом диапазоне излучения, соответствующем области аномальной дисперсии, т.е. энергии возбуждения электронных переходов в окрестности $SiL_{2,3}$ -края поглощения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы микроканальных пластин относятся к специальному типу поликапиллярных систем,

содержащих стеклянные полые микроканалы (рис. 1), которые изготавливают по технологии [8], основанной на вытяжке и спекании двух типов стекол с последующим вытравливанием каналов. Образцы (заготовки) (ООО ВТЦ “Баспик” [9]), представляющие собой тонкие (≈ 0.3 мм) “дырчатые” (диаметр каналов 3.4 мкм) с гексагональной упаковкой микроканалов (шаг структуры 4.2 мкм) пластины, исследованы двумя разными методами с использованием коротковолнового и длинноволнового рентгеновского излучения. Дополнительными параметрами исследованных заготовок микроканальных пластин являлись: отклонение от плоскопараллельности поверхностей пластин менее 1 мрад; наклон стенок цилиндрических микроканалов относительно нормали к поверхности пластины менее 5 мрад, эффективность пропускания излучения 60%.

Материалом для изготовления пластин служат свинцово-силикатные и боратно-бариевые стекла. В процессе изготовления изделия в каналах формируются тонкие слои: резистивный, эмиссионный и другие. Химико-физические свойства поверхности стекла определяются технологическими факторами основных операций: вытяжкой, спеканием блоков, вытравливанием каналов, термоводородным восстановлением. Существенное влияние на свойства поверхности микроканальных пластин оказывают диффузионные явления [10], протекающие в системе жила-оболочка каналов на этапе вытяжки и спекания. Эти явления приводят к изменению плотности и концентрации химических элементов, составляющих оболочку (стенки) капилляров, определяют свойства поверхности микроканалов. Химический состав и структура сформировавшихся слоев существенно отличаются от массивного рабочего стекла и зависят от технологии изготовления пластин, особенно от температурно-временных режимов вытяжки одножильных и многожильных световодов, спекания микроканальных блоков, термоводородного восстановления заготовок белых пластин с вытравленными каналами. Термоводородное восстановление — стандартный технологический процесс [11], заключающийся в термообработке вытравленных белых заготовок микроканальных пластин в атмосфере водорода при температуре 400–500°C в течение нескольких часов. Визуально этот процесс выглядит как зачернение пластины, хотя корреляция между степенью почернения и проводимостью отсутствует. Изменения при термоводородном восстановлении захватывают поверхность каналов, приповерхностный слой стекла, а также стенки каналов по всей их толщине. В результате восстановления свинец частично уходит из структуры стекла, формируя отдельную металлическую проводящую фазу, вследствие чего пластина изменяет цвет с белого на черный.

Микрофлуоресцентный спектрометр M4 TOR-NADO (Bruker) [12] — лабораторный энергодис-

персионный спектрометр, используемый для определения элементного состава выделенного микрообъема, а также для статистического анализа распределения химических элементов на поверхности микроканальной пластины. Источником первичного рентгеновского излучения является маломощная рентгеновская трубка (30 Вт) с материалом анода Rh. При исследовании образцов пластин режим рентгеновской трубки составлял: $U = 50$ кВ, $I = 300$ мкА. Для фокусировки первичного излучения используется поликапиллярная линза (IFG Institute for Scientific Instruments [13]), которая фокусирует излучение рентгеновской трубки на поверхности исследуемого образца в пятно диаметром 25 мкм. Предварительное вакуумирование объема камеры образца (20 мбар) дает возможность проводить микроРФА химических элементов начиная с ^{11}Na . Принципиальная схема спектрометра приведена на рис. 2а.

Сфокусированное поликапиллярной линзой первичное излучение возбуждает рентгеновскую флуоресценцию элементов, находящихся на поверхности образца. Энергодисперсионный детектор, имеющий 4096 каналов, регистрирует и разделяет энергию квантов в диапазоне 1–40 кэВ с энергетическим разрешением 140 эВ. МикроРФА позволяет проводить анализ ненасыщенных слоев толщиной от десятых долей микрона, зависящей от свойств образца и энергии рентгеновского излучения. В данном случае регистрация интенсивностей флуоресценции дала возможность выполнить количественный анализ основных химических элементов, входящих в состав микроканальной пластины: ^{14}Si , ^{19}K , ^{56}Ba , ^{82}Pb .

Образцы пластин были также исследованы в синхротронном центре BESSY II (Optics Beamline) на экспериментальной станции Reflectometer [14, 15] в длинноволновом рентгеновском диапазоне (80–200 эВ) в режиме пропускания рентгеновского излучения через микрокапилляры. Сверхвысоковакуумная станция Reflectometer имеет встроенный гониометр с четырьмя поворотными осями для детектора и образца, а также возможность прецизионного перемещения по трем направлениям. Вакуумный объем позволяет исследовать на прохождении большие по размеру образцы микрокапиллярных пластин (диаметром 25 мм). В данных экспериментальных условиях расходимость первичного квазипараллельного синхротронного пучка не превышала 2.3 мрад, и поперечное сечение составляло 100×100 мкм. Пространственное распределение излучения на выходе из пластины получено с угловым разрешением 0.16 мрад с использованием фотодиода, расположенного на расстоянии 310 мм. В зависимости от установленных параметров при пошаговом сканировании детектора для получения качественной картины дифракции необходимо было 7–12 ч общего времени эксперимента. Экспериментальная схема и расположение основных элементов приведены на рис. 2б.

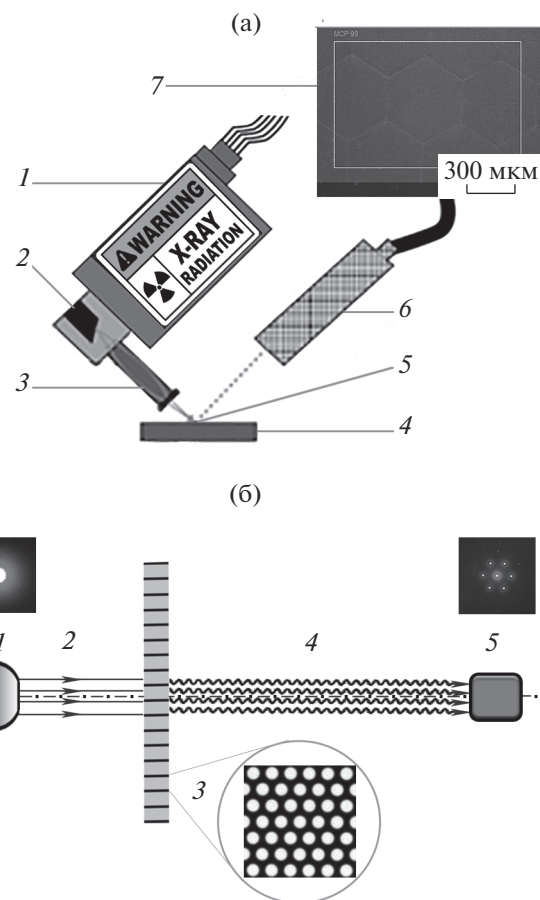


Рис. 2. (а) Схема лабораторного микрофлуоресцентного рентгеновского спектрометра M4 Tornado (Bruker): 1 – маломощная рентгеновская трубка; 2 – Rh анод рентгеновской трубки; 3 – поликапиллярная линза; 4 – исследуемый образец; 5 – пятно сфокусированного рентгеновского излучения; 6 – детектор рентгеновского излучения; 7 – исследуемая область на поверхности микроканальной пластины. (б) Экспериментальная схема исследования излучения, прошедшего через плоскую микроканальную пластину, в синхротронном центре BESSY II (Optics Beamline), станции Reflectometer: 1 – синхротронное излучение (пиктограмма профиля пучка); 2 – первичный пучок монохроматического излучения; 3 – микроканальная пластина (гексагональная симметрия микроканалов); 4 – рентгеновское излучение на выходе из пластины; 5 – детектор излучения (пиктограмма дифракции).

МЕТОДИКА

С точки зрения физико-химических свойств под гомогенной смесью подразумевают такие материалы, химический состав и физические свойства которых неизменны во всех частях – компоненты равномерно распределены в смеси. В практике РФА гомогенной системой, состоящей из двух и более химических элементов, можно считать систему, каждый компонент которой распределен равномерно в массе остальных на наноразмерном уровне. Примерами гомогенных систем

являются истинные растворы, а также совершенные кристаллы.

Как известно, интенсивность рентгеновской флуоресценции может изменяться значительно в зависимости от облучаемого участка поверхности по причине малой концентрации материала образца, участвующего в формировании флуоресценции. В общем случае к неомогенным материалам могут относиться микроканальные пластины, представляющие собой смесь слоев (частиц) различного химического состава с различным взаимным расположением этих слоев и частиц на микроуровне. Этот фактор оказывается особенно значимым, если учесть сравнительно небольшую глубину (до нескольких десятков микрон), с которой способно выйти флуоресцентное излучение. В этом случае нелокальный РФА является весьма неточным методом [16]. Оценка малости концентрации при количественном анализе элементного состава возможна с использованием микроРФА, выполненного многократно для различных участков поверхности (перемещение образца относительно фокуса) с применением статистического анализа полученных данных.

Для оценки результатов измерений, полученных от двух образцов, и выяснения степени гомогенности проводят статистическое сравнение дисперсий двух выборок (F -критерий Фишера), а также достоверности различий математических ожиданий на основе t -критерия Стьюдента [17]. Предполагается, что независимо измеренные интенсивности образуют две совокупности случайных величин X_1 и X_2 , которые распределены по нормальному закону. По независимым выборкам с объемами n_1 и n_2 вычисляют выборочные дисперсии S_1^2 и S_2^2 . По вычисленным значениям выборочных дисперсий при заданном уровне значимости α проверяется гипотеза равенства дисперсий. Поскольку S_1^2 и S_2^2 являются несмещенными оценками соответствующих дисперсий, можно проверить, равны ли выборочные дисперсии двух независимых выборок друг другу, так как численные значения S_1^2 и S_2^2 оказываются обычно разными. Для проверки этой гипотезы используют отношение большей выборочной дисперсии S_6^2 к меньшей S_m^2 :

$$F = S_6^2/S_m^2 = S_1^2/S_2^2.$$

При сравнении измеренных интенсивностей табличное значение распределения Фишера $F_{\text{табл}}$ брали со степенями свободы $f_1 = n_1 - 1$ и $f_2 = n_2 - 1$, где n_1 — объем выборки, по которой вычислена большая выборочная дисперсия; n_2 — объем выборки, по которой вычислена меньшая выборочная дисперсия. Если выполняется неравенство $F_{\text{табл}} \geq F$, то с доверительной вероятностью $P = 1 - \alpha$ полагают статистически незначи-

мым различие значений двух выборочных дисперсий.

Для проверки гипотезы равенства выборочных средних величин $\bar{X}_1 = \bar{X}_2$ вычисляли средневзвешенное двух выборочных дисперсий

$$\bar{S}^2 = (S_1^2(n_1 - 1) + S_2^2(n_2 - 1))/(n_1 + n_2 - 1)$$

и случайную величину

$$t = (|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|/\bar{S})\sqrt{n_1 n_2 / (n_1 + n_2)}.$$

Число степеней свободы здесь равно $f = f_1 + f_2 = n_1 + n_2 - 2$. Это значение используется для нахождения табличного значения $t_{\text{табл}}$. Если вычисленное значение t -критерия будет меньше табличного значения критерия Стьюдента при уровне значимости α и числе степеней свободы $f = f_1 + f_2 = n_1 + n_2 - 2$, то можно полагать незначимыми различия математических ожиданий (выборочных средних) \bar{X}_1 и \bar{X}_2 на заданном уровне доверительной вероятности.

Физические принципы (основы) оптики рентгеновского излучения связаны с явлением полного внешнего отражения под скользящими углами к гладкой поверхности твердого тела. Показатель преломления, являясь комплексной величиной, близок к единице для любых материалов. При падении рентгеновской волны из вакуума в вещество с диэлектрической проницаемостью $\epsilon < 1$ под углами скольжения меньше критического угла полного внешнего отражения ($\theta < \theta_c = \sqrt{\delta}$; $\epsilon = 1 - \delta + i\beta$; $\delta \ll 1$, $\beta \ll 1$; $n = \sqrt{\epsilon}$) волна почти не проникает внутрь вещества и отражается обратно в вакуум.

Распространение рентгеновских лучей через микрокапилляры представляет сложный волновой процесс, зависящий от энергии, а также от взаимодействия излучения с внутренними стенками стеклянных каналов, которое определяется комплексной диэлектрической проницаемостью. Взаимодействие длинноволнового рентгеновского излучения с веществом происходит в приповерхностном слое и должно учитывать наличие области с изменяющейся по глубине диэлектрической проницаемостью. В данном случае первичное монохроматическое рентгеновское излучение попадает под малым углом внутрь полого цилиндрического волновода, поперечные размеры (диаметр) которого много больше длины волны, поэтому в нем распространяются волны десятков типов. Для большинства из них наблюдается эффект полного внешнего отражения на границе вакуум—стекло. Эти волны мало проникают внутрь переходного слоя, поэтому характеризуются небольшими потерями и выходят из открытого конца цилиндрического волновода под малыми углами к его оси. Существуют также волны, для которых эффект полного отражения осуществляется от границы, расположенной внутри

переходного слоя и за его пределами. Координата этой границы зависит от геометрических размеров волновода, его электродинамических параметров и длины волны (энергии) излучения. Эти волны характеризуются значительными потерями, которые тем больше, чем глубже проникает волна в переходной слой. Такие волны затухают быстро, что обуславливает для транспортируемого излучения под большими углами малую интенсивность на выходе.

Проведенные ранее экспериментальные и теоретические исследования [18–20] показали, что между поверхностью капилляра и материалом пластины существует переходной слой с изменяющимся профилем концентрации химических элементов, поверхностной плотностью и, как следствие, физико-химическими свойствами. В настоящей работе был использован теоретический подход к представлению приповерхностного слоя в качестве диэлектрического волновода. С электродинамической точки зрения переходный слой толщиной в несколько длин волн на границе раздела вакуум–вещество можно описать диэлектрической проницаемостью, плавно изменяющейся от единицы до значения диэлектрической проницаемости среды – в данном случае силикатного стекла. Этот слой вносит существенный вклад в распространение длинноволнового рентгеновского излучения в волноводах, которые представляют собой полые цилиндрические микроканалы.

В случае, когда энергия первичного излучения достаточна для возбуждения внутриатомных электронных переходов, в волноводе возбуждается вторичное флуоресцентное рентгеновское излучение большей интенсивности, которая экспериментально регистрируется на выходе волновода. Глубина проникновения излучения и выхода флуоресценции при аномальном рассеянии определяется мнимой частью диэлектрической проницаемости, что для микроканальной пластины в окрестности L -края кремния (100 эВ) составляет величину порядка 500 \AA [21]. Возбужденное флуоресцентное излучение выходит из открытого конца волновода, так как для него также наблюдается эффект полного внешнего отражения. Таким образом, наряду с затуханием возможно возбуждение и направленное распространение вторичного рентгеновского излучения внутри и за пределами микрокапилляров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе проведено рентгеноспектральное исследование химической идентичности заготовок микроканальных пластин двух типов: белых и черных пластин с вытравленными (полями) каналами. Черные заготовки отличались от белых дополнительной технологической стадией – термоводородным восстановлением, выполненным в стандартном температурно-вре-

менном режиме [8, 11]. Измерения интенсивностей рентгеновской флуоресценции и определение концентраций химических элементов, находящихся на поверхности образцов микроканальных пластин, проведены на микрофлуоресцентном спектрометре M4 TORNADO в режиме “Multi-point”. Измерены интенсивности флуоресценции аналитических линий основных химических элементов, входящих в состав пластин (SiK_α , KK_α , BaL_α и PbL_α), по которым определены их концентрации.

На основе рентгеноспектральных данных проведен статистический анализ химического состава шести образцов микроканальных пластин – трех белых и трех черных заготовок. Для этого на поверхности плоской пластины было выбрано десять областей размером $1 \times 1.5 \text{ мм}$, каждая из которых содержала по 100 точек – равномерно распределенных положений микрофокуса поликапиллярной линзы. Это соответствует десяти локальным областям поверхности, для которых измеряли интенсивности и рассчитывали их усредненные значения. Так как средние значения рассматривали как единичные измерения, общий объем выборки по каждому химическому элементу составлял $n_1 = n_2 = 10$.

С использованием математического обеспечения спектрометра методом фундаментальных параметров [7] определены концентрации соответствующих химических элементов. На основе экспериментальных данных об основных химических элементах, массовые концентрации которых превышали 2%, отработана методика статистического определения степени гомогенности поверхности исследуемых образцов. На уровне доверительной вероятности $P = 95\%$ проведено статистическое сравнение дисперсий выборок (согласно F -критерию Фишера), а также математических ожиданий на основе t -критерия Стьюдента. В расчетах использованы табличные значения $F_{\text{табл}} = 2.7$; $t_{\text{табл}} = 1.95$ [17].

На первом этапе статистический анализ был проведен для оценки воспроизводимости химического состава образцов микроканальных пластин одного типа, изготовленных в разное время по единой технологии. Для этого на поверхности каждой пластины было выбрано по 20 областей, разделенных на две равные группы – выборки по десять измерений. Различия в значениях выборочных дисперсий и средних величин (математических ожиданий) основных химических элементов оказались незначительными на выбранном уровне доверительной вероятности. Таким образом, статистически подтверждена воспроизводимость и достаточная степень гомогенности химического состава поверхности внутри каждой группы образцов – черных и белых заготовок пластин, изготовленных ООО ВТЦ “Баспик”.

Проведено сравнение и получена статистическая оценка средних значений концентраций хи-

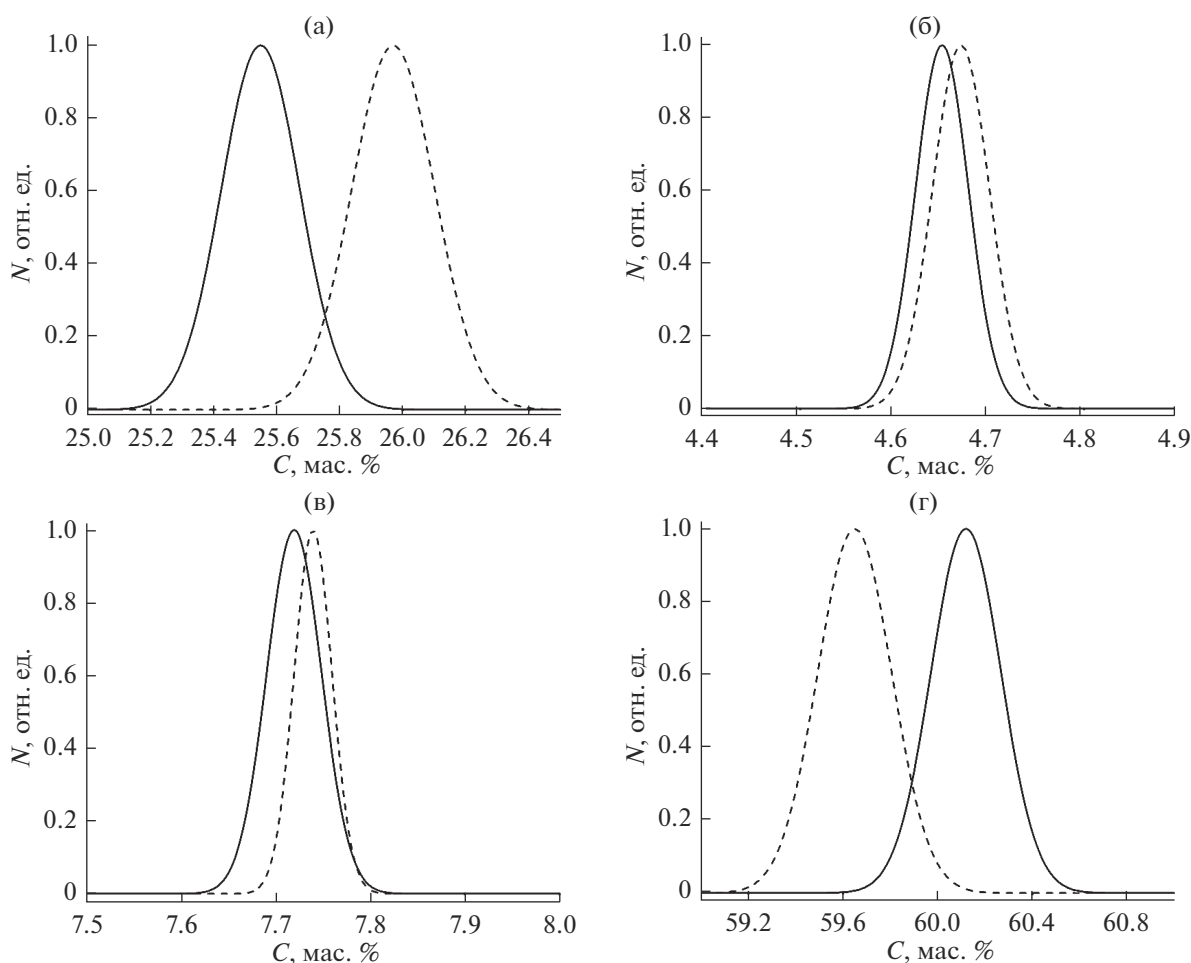


Рис. 3. Средние массовые концентрации ^{14}Si (а), ^{19}K (б), ^{56}Ba (в), ^{82}Pb (г), полученные методом микроРФА для черных (сплошные линии) и белых (пунктир) заготовок микроканальных пластин.

мических элементов разных заготовок микроканальных пластин – черных и белых. На рис. 3 показаны распределения концентраций для двух выборок, полученных при возбуждении характеристического рентгеновского излучения поверхности двух разных образцов. Статистический анализ показал, что для всех четырех компонентов выборочные дисперсии значимо не различаются. Таким образом, установлено, что на поверхности разброс величин концентраций незначителен и имеет одинаковый вид для разных образцов. Значения выборочных дисперсий и средних концентраций приведены в табл. 1.

Статистический анализ средних значений интенсивностей и соответствующих концентраций дает основание утверждать, что на уровне доверительной вероятности $P = 95\%$ значительно различаются выборочные средние концентрации двух химических элементов – ^{14}Si и ^{82}Pb . По сравнению с белыми заготовками микроканальных пластин в черных пластинах, полученных в результате термоводородного восстановления, возрастает

массовая доля свинца и, соответственно, уменьшается содержание кремния. Эти отличия (десятые доли процентов) несут информацию о приповерхностном слое, отвечающем возбуждению флуоресценции, глубина выхода которой зависит от энергии излучения $\text{Si}K_{\alpha}$ $E = 1.74$ кэВ, $\text{Pb}L_{\alpha}$ $E = 10.55$ кэВ. Согласно [21] для свинцово-силикатного стекла эти величины могут быть оценены: 3 мкм для $\text{Si}K_{\alpha}$ и 100 мкм для $\text{Pb}L_{\alpha}$.

В синхротронном центре BESSY II на экспериментальной станции Reflectometer в длинноволновом рентгеновском диапазоне те же образцы черных и белых заготовок микроканальных пластин исследованы в режиме пропускания. Выполнены измерения дифракции рентгеновского излучения и углового распределения флуоресценции на выходе микрокапилляров. Первичное излучение направляли по нормали к поверхности плоской пластины, что соответствовало нулевому угловому положению детектора. На выходе пластины пространственное распределение регистрировал фотодиод, который перемещался в

Таблица 1. Концентрации (мас. %) анализируемых химических элементов на поверхности микроканальных пластин и их дисперсии

Химический элемент	Черные пластины	Белые пластины	Критерий Фишера	Критерий Стьюдента
^{14}Si	25.55	25.97	1.11	7.36
^{19}K	4.65	4.67	1.13	1.53
^{56}Ba	7.72	7.74	1.14	1.82
^{82}Pb	60.12	59.65	1.12	6.91

плоскости XOY , перпендикулярной направлению первичного пучка.

На рис. 4 и 5 приведены данные эксперимента и теоретического моделирования дифракции рентгеновского излучения, прошедшего сквозь микроканалы пластин. Угловые распределения получены с использованием пошагового сканирования детектора в плоскости XOY при энергии первичного излучения 110 эВ для черных (рис. 4) и белых (рис. 5) заготовок. На рис. 4а и рис. 5а показаны нормированные угловые распределения, экспериментально зарегистрированные детектором. В обоих случаях картина дифракции содержит помимо центрального нулевого максимума шесть пиков первого порядка, а также более слабые максимумы, расположенные симметрично относительно центра, что соответствует симметрии расположения каналов в пластине. Таким образом, симметрия прямого пространства каналов в поперечной плоскости, будучи гексагональной, совпадает с симметрией обратного пространства.

Если падающие фотоны способны возбуждать соответствующие атомные уровни, наряду с упругим рассеянием (при углах скольжения меньше критического) возникает флуоресцентное рентгеновское излучение. Впервые в [22–24] установлено, что флуоресценция, возбуждаемая внутри, способна распространяться вдоль полых микрокапилляров. Обнаружен [25–27] эффект возбуждения и транспортировки (поверхностное каналирование) рентгеновской флуоресценции внутри каналов пластин. Для разной энергии получено пространственное и спектральное распределение каналирующего длинноволнового рентгеновского излучения на выходе поликапиллярных структур. Экспериментально и теоретически [28–30] определены условия, необходимые для направленного распространения (каналирования) возбужденной флуоресценции, исследовано угловое распределение излучения.

В настоящей работе была выбрана энергия первичного излучения выше SiL -края поглощения. Энергия 110 эВ достаточна для возбуждения флуоресценции атомов кремния. Если энергия квантов превышала энергию $\text{SiL}_{2,3}$ -краев поглощения ($E \approx 100$ эВ), возбужденное рентгеновское флуоресцентное излучение распространялось внутри волноводной структуры микроканальной пластины. В случае белых пластин отношение интегральной интенсивности центрального мак-

симуму к интенсивности пика первого порядка дифракции в 1.7 раза больше, чем соответствующее отношение в случае черных пластин. Различие в относительных интенсивностях в данном случае определяется разным количеством возбужденных атомов кремния на поверхности образцов, что свидетельствует в пользу того, что бе-

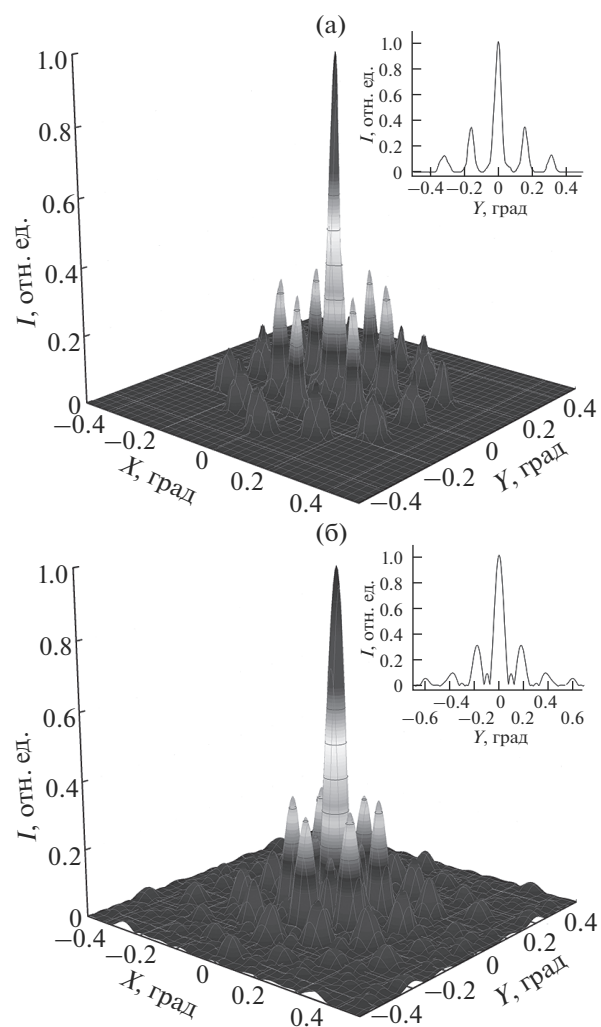


Рис. 4. Распределение интенсивности и профиль дифрагировавшего пучка (вставка) на выходе из черных заготовок микроканальных пластин (энергия первичного излучения 110 эВ): а – экспериментальные данные; б – теоретический расчет.

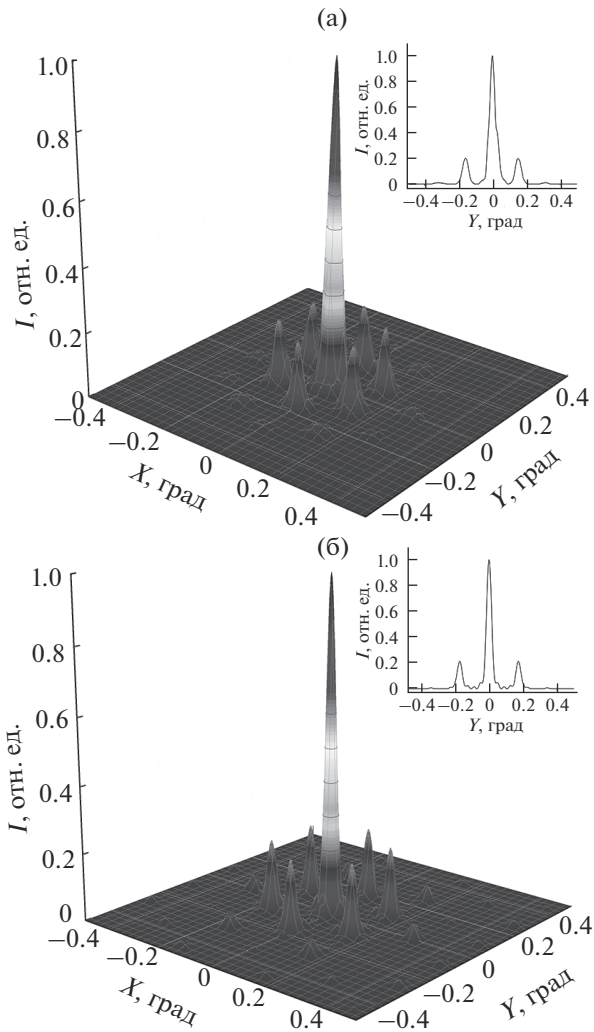


Рис. 5. Распределение интенсивности и профиль дифрагировавшего пучка (вставка) на выходе из белых заготовок микроканальных пластин (энергия первичного излучения 110 эВ): а – экспериментальные данные; б – теоретический расчет.

лые заготовки микроканальных пластин характеризуются большей плотностью распределения атомов кремния внутри излучающего слоя толщиной 500 Å.

Для данных значений энергии на рис. 46 и 56 показаны теоретически рассчитанные распределения интенсивности дифракции, а также соответствующие профили пучков в горизонтальной плоскости (XOZ). Профили пучков нормированы на интенсивность центрального максимума, боковые максимумы расположены симметрично под углами, соответствующими длине волны излучения.

Теоретическое моделирование процесса дифракции рентгеновского излучения в черных и белых заготовках микроканальных пластин показало хорошее согласие с экспериментом. В насто-

ящей работе использована теория [31] излучения конечной антенной решетки. В соответствии с условиями эксперимента принимали в расчет узкий рентгеновский пучок (100×100 мкм), поперечный размер которого много меньше диаметра микроканальной пластины (25 мм). Модель описывает антенную решетку, состоящую из невзаимодействующих излучателей, которыми в данном случае являются микроканалы, расположенные в области падения пучка первичного излучения. В этом приближении диаграмма рассеяния на удаленном расстоянии от пластины есть произведение двух диаграмм. Первая – диаграмма антенной решетки, состоящей из изотропных излучателей, вторая – диаграмма отдельного отверстия (микроканала), соответствующая распределению излучения на выходе одиночного волновода. Положение дифракционных максимумов на первой диаграмме полностью определяется геометрией антенной решетки и длиной волны. Ширина отдельных максимумов зависит от количества освещенных каналов N и от радиуса пространственной когерентности первичного рентгеновского пучка R_k . В рамках используемой модели ширина дифракционного максимума увеличивается при уменьшении значений параметров N и R_k .

Для одиночного волновода использована электродинамическая модель [27] возбуждения капилляра и излучения, выходящего из него. Был учтен весь спектр распространяющихся волн, их амплитуды и фазы, зависящие не только от отношения поперечных размеров волновода к длине волны излучения, но и от комплексной части диэлектрической проницаемости ϵ материала микроканальной пластины. Комплексная величина ϵ (и показатель преломления) зависят от энергии излучения. Регистрируемая дифракционная картина (ширина дифракционного максимума, соотношение между амплитудами основного и побочных максимумов, количество наблюдаемых побочных максимумов) может существенно меняться даже при небольших изменениях этого параметра. Значения показателей преломления, используемые в расчетах, были взяты из [21]: $E = 94$ эВ, $n_1 = 0.9798 + i0.0101$; $E = 110$ эВ, $n_2 = 0.9867 + i0.0122$.

ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для одиночного волновода рассчитывали комплексные постоянные распространения волноводных мод. Для теоретического моделирования и анализа свойств собственных мод полых капиллярных систем использована модель [19] многослойного цилиндрического оптического волновода. Предполагалось, что параметры мод во всех капиллярах поликапиллярной системы такие же, как и в одиночном волноводе. Методом Кирхгофа–Гюйгенса рассчитывали амплитуды мод на входе микроканалов. С помощью найденных постоянных

усиления (затухания) рассчитывали амплитуды мод на выходе капилляров. Методом Кирхгофа–Гюйгенса на удаленном расстоянии рассчитывали диаграмму направленности излучения, вышедшего из каналов поликапиллярной системы.

По угловому положению и интенсивностям максимумов результаты теоретических расчетов (рис. 4б, 5б) хорошо соответствуют эксперименту. В используемой теоретической модели процесс затухания или возбуждения излучения, распространяющегося внутри волновода, определялся знаком мнимой части диэлектрической проницаемости (затуханию соответствует $\text{Im } \epsilon < 0$), а процесс распространения возбуждаемого излучения моделировали как распространение поля внутри канала с $\text{Im } \epsilon > 0$.

Расчеты показывают, что при энергии первичного излучения $E = 110$ эВ (выше края поглощения кремния) и возбужденного флуоресцентного излучения ($E \approx 94$ эВ) спектры нулевых мод почти полностью совпадают, несмотря на то, что существуют большие различия в модах высокого порядка. Совпадение только нулевых мод колебаний первичного и флуоресцентного излучений в условиях, когда глубина выхода флуоресценции сравнима с толщиной слоя, отражающего рентгеновское излучение (50–100 Å), создает предпосылки интерференции для колебаний, распространяющихся вдоль осей микроканалов. Таким образом, вместо изотропного распределения рентгеновской флуоресценции (характерного для длинноволнового рентгеновского диапазона) возбуждаемое вторичное излучение распространяется направленно внутри оси волновода. Однако в эксперименте не наблюдаются максимумы первых и более высоких порядков дифракции, соответствующие длине волны флуоресцентного излучения. Это указывает на отсутствие интерференции флуоресценции, возбуждаемой в различных микроканалах. При теоретическом моделировании дифракции на белых пластинах за краем поглощения суммировали (с массовым отношением 1.7) интенсивности центральных пиков на диаграмме рассеяния в случае конечной антенной решетки, энергии $E = 110$ эВ первичного пучка и энергии $E \approx 94$ эВ возбужденной рентгеновской флуоресценции, выходящей из конца одиночного волновода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По измеренным интенсивностям рентгеновской флуоресценции определены концентрации химических элементов, входящих в состав поверхности микроканальной пластины. Рассчитаны статистические характеристики, исследованы различия в химическом составе поверхности основных компонентов образцов черных и белых пластин. МикроРФА, дополненный методами математической статистики, позволил охарактеризовать степень химической однородности (го-

могенности), дал возможность статистически сравнить средние концентрации химических элементов на поверхности образцов. Установлено, что в случае черных пластин, полученных в результате термоводородного восстановления, в приповерхностном слое, соответствующем глубине выхода флуоресценции, по сравнению с белыми заготовками возрастает массовая доля свинца и, соответственно, уменьшается содержание кремния. Предполагалось, что для этих химических элементов диффузионные процессы в приповерхностных слоях, связанные с термоводородным восстановлением, протекают аналогичным образом, как на торцевых поверхностях, так и внутри микроканалов.

Для энергии 110 эВ ($\lambda = 11.3$ нм) и пластины с шагом структуры 4.2 мкм экспериментально наблюдается дифракционная картина при прохождении излучения через микроканалы. Очевидно, наблюдение дифракции в этой области длин волн, когда длина волны много меньше периода решетки, возможно благодаря когерентным свойствам синхротронного излучения. Таким образом, микроканальную пластину можно рассматривать как дифракционную рентгеновскую решетку в ультрадлинноволновом диапазоне излучения.

С использованием математического моделирования процессов возбуждения и распространения рентгеновской флуоресценции в полых стеклянных волноводах получены угловые распределения интенсивности излучения на выходе поликапиллярных структур, которые соответствуют данным эксперимента. Обнаружено направленное рентгеновское флуоресцентное излучение атомов кремния, находящихся в поверхностном слое толщиной 500 Å. Показано, что когерентно возбужденная SiL-флуоресценция распространяется преимущественно в направлении, близком к оси микроканалов, и, следовательно, именно в этом направлении возможна передача большей части энергии вторичного излучения.

Перспективны экспериментальные и теоретические исследования микроканальных пластин, модифицированных путем нанесения тонких покрытий (слоев) на внутренние поверхности волноводных структур (микроканалов) с целью формирования на выходе рентгеновского флуоресцентного излучения требуемого спектрального состава. Для этих целей может быть использован метод атомно-слоевого осаждения [32], один из методов осаждения из газовой фазы химических элементов на поверхности микроканалов. Выбор материалов покрытия позволит возбудить и получить на выходе микроканальной пластины флуоресцентное рентгеновское излучение с заданной энергией квантов в диапазоне 100–2000 эВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Домашевская Э.П., Леньшин А.С., Кашкаров В.М. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. № 2. С. 11.
2. Домашевская Э.П., Терехов В.А., Турищев С.Ю. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 12. С. 24.
3. Мазурицкий М.И., Новакович А.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 12. С. 57.
4. Gys T. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2015. V. 787. P. 254.
5. Tsuji K., Injuk J., Grieken R.V. X-ray Spectrometry: Recent Technological Advances, John Wiley & Son, 2004. 593 p.
6. Zhang Q., Zhao K., Li J. et al. // Opt. Lett. 2014. V. 39. Iss. 2. P. 3670. <https://doi.org/10.1364/OL.39.003670>
7. Beckhoff B., Kanngießer B., Langhoff N. et al. Hand Book of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. Springer, 2006. 878 p. https://books.google.ru/books?id=c6d8EPYHn1EC&pg=PA48&lpg=PA48&dq=focusing+polycapillary+optics+IFG+Institute+for+Scientific+Instruments&source=bl&ots=IoWhud16RU&sig=gxat8hiJ7t6tyineQXY8va9Dro&hl=en&sa=X&ved=0ahUKEwihp_u_26_cAhUxh6YKHfvtAQgQ6AEISjAF#v=onepage&q=focusing%20polycapillary%20optics%20IFG%20Institute%20for%20Scientific%20Instruments&f=false
8. Желтов Б., Иванов В.Н., Коняева Г.Я. и др. // Оптический журн. 1993. № 1. С. 64.
9. Vladikavkaz Technological Center “BASPIK”, Microchannel Plates <http://www.baspik.com/eng/products/nauka/>
10. Кулов С.К., Савенко В.И., Шапова Ю.В. и др. // Инженерный вестн. Дона. 2011. № 2. <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2011/421>
11. Blodgett K.B. // J. Am. Ceram. Soc. 1951. V. 34. Iss. 1. P. 14. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1951.tb13009.x>
12. Bruker Corporation 2D X-ray Fluorescence (Micro-XRF) M4 Tornado. <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/micro-xrf-and-txrf/m4-tornado/overview.html>
13. IFG – Institute for Scientific Instruments GmbH, Rudower Chaussee 29/31 12489 Berlin, Germany. <http://www.ifg-adlershof.de>
14. Sokolov A.A., Eggenstein F., Erko F.A. et al. // Proceed. SPIE. 2014. V. 9206. P. 92060J. doi 10.1117/12.2061778
15. Schäfers F., Bischoff P., Eggenstein F. et al. // J. Synchr. Rad. 2016. V. 23. P. 67.
16. Павлинский Г.В. Основы физики рентгеновского излучения. М.: Физматлит, 2007. 240 с.
17. Худсон Д. Статистика для физиков: лекции по теории вероятностей и элементарной статистике. М.: Мир, 1970. 296 с.
18. Мазурицкий М.И., Лерер А.М., Новакович А.А., Ведринский Р.В. // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 98. № 3. С. 150.
19. Mazuritskiy M.I., Dabagov S.B., Marcelli A. et al. // J. Opt. Soc. Am. B. 2014. V. 31. № 9. P. 2182.
20. Мазурицкий М.И., Новакович А.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 12. С. 57.
21. X-Ray Interactions With Matter http://henke.lbl.gov/optical_constants/
22. Мазурицкий М.И. // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 84. № 7. С. 455.
23. Мазурицкий М.И., Махно П.В. // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 88. № 6. С. 455.
24. Mazuritskiy M.I. // J. Synchr. Rad. 2012. V. 19. P. 129.
25. Mazuritskiy M.I., Dabagov S.B., Dziedzic-Kocurek K., Marcelli A. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2013. V. 309. P. 240.
26. Mazuritskiy M.I., Dabagov S.B., Marcelli A. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2015. V. 355. P. 293.
27. Mazuritskiy M.I., Dabagov S.B., Marcelli A. et al. // J. Synchr. Rad. 2016. V. 23. P. 274.
28. Мазурицкий М.И., Лерер А.М. // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 102. № 7. С. 542.
29. Мазурицкий М.И., Лерер А.М. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 3. С. 3.
30. Мазурицкий М.И., Лерер А.М., Махно П.В. // ЖЭТФ. 2016. Т. 150. № 6. С. 1084.
31. Мазурицкий М.И., Лерер А.М. // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 105. С. 539. <https://rdcu.be/3TAf>
32. Siegmund O.H.W., McPhate J.M., Tremsin A.S. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2015. V. 787. P. 110. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2014.11.047>

Layer Structure of Surface of Microchannel Plates and Excitation of X-Ray Fluorescence in the Hole Microcapillaries

M. I. Mazuritskiy, A. M. Lerer, S. K. Kulov, D. G. Samkanashvili

The surfaces of microchannel plates were investigated using a laboratory spectrometer for microfluorescence analysis and a source of synchrotron radiation. The using of mathematical statistics made it possible to estimate a degree of homogeneity and to compare chemical compositions of the surfaces of different samples of microchannel plates. The conditions under which the synchrotron radiation beam excited X-ray fluorescence propagating inside hollow microchannels were determined. For the energy corresponding to the region of anomalous dispersion near the $\text{SiL}_{2,3}$ absorption edges, X-ray diffraction and the spatial distribution of X-ray fluorescence at the exit of the microchannel plates were experimentally and theoretically studied. In a long-wavelength X-ray range, a relationship between elemental composition of the microchannel plate surface and angular distribution of synchrotron radiation transmitted through microcapillaries was studied.

Keywords: microchannel plates, polycapillary optics, X-ray fluorescence analysis, X-ray fluorescence channeling, dielectric waveguide.