

INSTYTUT  
TECHNOLOGII  
MATERIAŁÓW  
ELEKTRONICZNYCH

# PRACE ITME

ZASTOSOWANIE SPEKTROMETRU  
Z ROZBIEŻNĄ WIĄZKĄ  
PROMIENIOWANIA  
W BADANIACH  
WIDM RENTGENOWSKICH

1987

Zeszyt 23

<http://rcin.org.pl>



**INSTYTUT TECHNOLOGII  
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**

**Andrzej KŁOKOCKI**

**ZASTOSOWANIE SPEKTROMETRU  
Z ROZBIEŻNĄ WIĄZKĄ PROMIENIOWANIA  
W BADANIACH WIDM RENTGENOWSKICH**

**Wydawnictwa Przemysłu Maszynowego WEMA**

<http://rcin.org.pl>



**Redaktor naczelny PRAC ITME: dr inż. Mieczysław FRĄCKI**  
**Redaktor działowy zeszytu: prof. dr hab. Andrzej SZYMAŃSKI**  
**Sekretarz redakcji: dr inż. Łukasz KACZYŃSKI**

**Adres redakcji:**  
**INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**  
**ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa**

PL ISSN 0209-0066



Andrzej KŁOKOCKI: "Zastosowanie spektrometru z rozbieżną wiązką w badaniach widm rentgenowskich"

Przedstawiono nowy sposób pomiaru rentgenowskich widm emisyjnych i absorpcyjnych wykorzystując jednokrystaliczny spektrometr rentgenowski i rozbieżną wiązkę promieniowania wychodzącą z lampy mikroogniskowej. W układzie osiągnięto wysoką zdolność rozdzielczą co pozwala na badanie subtelnej struktury widm rentgenowskich.

Andrzej KŁOKOCKI: "Application of X-ray spectrometer with divergent beam in X-ray spectra study"

A new design of a method for study x-ray emission and absorption spectra was presented. One crystal spectrometer and a divergent beam from a fine - focus x-ray tube was used. High resolution of this system allows for study a fine structure of x-ray spectra.

А. КЛОКОЦКИ: "Применение спектрометра с дивергентным пучком в исследовании рентгеновских спектров"

Представлено спектрометр для исследования рентгеновских спектров, используя для этой цели дивергентный пучок с острофокусной рентгеновской трубки. Высокая разрешающая способность позволяет исследовать тонкую структуру рентгеновских спектров.



## 1. WSTĘP

Spektroskopia widm rentgenowskich jest dziedziną odgrywającą dużą rolę w fizyce ciała stałego, astrofizyce, fizyce atomowej, fizyce plazmy oraz w wielu innych pokrewnych dziedzinach. Umożliwia przeprowadzenie wielu badań różnorodnych własności ciał stałych, jak również cząsteczek i atomów. Wiąże się to z tym, że odległość pomiędzy poziomami energetycznymi w atomach odpowiada wartości energii fotonów promieniowania rentgenowskiego. Dlatego też spektroskopia rentgenowska jest bardzo często stosowana, między innymi, w badaniach struktury elektronowej ciał stałych, w badaniach charakteru i wpływu wiązań chemicznych na własności ciała stałego oraz do jakościowej i ilościowej analizy składu materiału, a także w badaniu zjawisk powierzchniowych itp. Rozwój metod obliczeniowych w fizyce i chemii dzięki zastosowaniu nowoczesnych maszyn liczących umożliwi wyjaśnienie wielu nierozwiązanych dotychczas problemów spektroskopii. Interpretacja widm rentgenowskich nie jest - w chwili obecnej - jednoznaczna. Dobrze zmierzone widmo nie jest jeszcze podstawą do zrozumienia zjawisk zachodzących w ciele stałym. Konieczne jest porównanie widm zmierzonych eksperymentalnie z widmami obliczonymi na podstawie teorii pasmowej. Obliczenia takie, dotychczas wykonywane, wskazują na podobieństwo pomiędzy krzywymi gęstości stanów a widmami rentgenowskimi (pasmowymi), zwłaszcza w przypadku metali przejściowych oraz ich stopów. Wpłynęło to na interpretację widm rentgenowskich według utartego schematu tzn. na podstawie przebiegu krzywej gęstości stanów. Teoretyczny kształt widm rentgenowskich obliczany jest na podstawie przybliżenia jednoelektronowego. Przybliżenie to może być stosowane dla wszystkich rodzajów widm i pozwoliło na osiągnięcie wielu interesujących rezultatów. Na większość widm znaczny wpływ mają efekty wieloelektronowe, które należy uwzględnić w rachunkach, a które są obserwowane w widmie eksperymentalnym. Teoria zakładająca oddziaływanie wielu ciał nie tylko zmienia kształt teoretycznych widm jednoelektronowych, ale ujawnia też efekty nie obserwowane przy tym przybliżeniu. Obserwuje się na przykład występowanie asymetrii linii emisyjnych, związane z efektami wieloelektronowymi. Udało się wykazać, że w niskoenergetycznej części widma pasma walencyjnego występuje wyraźna struktura wywołana efektami związanymi z oddziaływaniem wielu ciał, na przykład rozdzielone satelity plazmowe w tej części widma. Efekty te odgrywają rolę zarówno w widmach emisyjnych związanych z elektronami walencyjnymi ciał stałych, jak również w widmach absorpcyjnych, widmach izochromat lub widmach potencjału wzbudzenia. W emisyjnych i absorpcyjnych widmach ciał stałych obserwuje się - w pobliżu poziomu Fermiego - efekty związane z występowaniem dziury w rdzeniu. Zaznacza się to jako osobliwość w widmie emisyjnym w bezpośrednim sąsiedztwie poziomu Fermiego, a w widmie absorpcyjnym - przy krawędzi absorpcji. Dla lekkich metali istnieje teoria uwzględniająca oddziaływanie wielu ciał, opisująca ten zakres energii promieniowania [1]. Wyniki eksperymentalne są zgodne z oblicze-



niami. Dotychczas nie sprawdzono tej teorii dla innych metali i związków. Jest ona tylko pewnym przybliżeniem, dotyczy bowiem jedynie lekkich metali i korzysta z modelu prawie swobodnych elektronów, nie uwzględniając na przykład efektów wiązania chemicznego.

Nie powstały jeszcze prace, które na podstawie oddziaływania wielu ciał omawiałyby zarówno strukturę pasmową materiału, jak i te cechy widma, które z tego oddziaływania wynikają. Wydaje się, że wiedza o oddziaływaniu wielu ciał i jego wpływie na widma rentgenowskie jest obecnie jeszcze niewielka. Spotyka się w literaturze sugestie, że oddziaływanie to, obserwowane i obliczone dla lekkich metali, powinno być rejestrowane również w widmach innych materiałów.

Postęp w badaniu widm rentgenowskich, a co się z tym wiąże zrozumienie pewnych procesów zachodzących w atomach, cząsteczkach i ciałach stałych, jak również uzyskanie nowych, praktycznych danych o materiałach jest uzależnione od wyjaśnienia tego zagadnienia.

Spektroskopia rentgenowska jest dziedziną obejmującą wiele zagadnień. Elektron, przyspieszony różnicą potencjałów elektrod lampy rentgenowskiej, uderzając w anodę ulega elastycznym i nieelastycznym zderzeniom. Na skutek nieelastycznych zderzeń część energii padających elektronów zamienia się w energię cieplną, która nagrzewa anodę. Równocześnie w procesie tym są generowane fotony promieniowania rentgenowskiego mające ciągły rozkład energii. Widmo rentgenowskie zawiera więc szeroki zakres długości fali. Maksymalna energia generowanych fotonów promieniowania rentgenowskiego nie może przekroczyć energii padających na anodę lampy elektronów, obserwujemy więc w widmie gwałtowny skok intensywności przy jego krótkofalowej granicy. Granica ta przesuwana się w stronę krótszych fal wraz ze wzrostem napięcia przyspieszającego, przyłożonego do elektrod lampy rentgenowskiej. Gdy ciągle widmo promieniowania jest analizowane za pomocą spektrometru o dużej zdolności rozdzielczej, to przy krótkofalowej granicy obserwuje się wyraźną, subtelną strukturę widma. Struktura ta, wywołana przejściami elektronów do pustych stanów powyżej poziomu Fermiego, jest związana z rozkładem nie zapełnionych stanów w materiale i jest rejestrowana, na przykład w widmach izochromat ciał stałych.

W widmie promieniowania ciągłego występuje również tzw. promieniowanie charakterystyczne, powstające w warunkach, gdy energia padających na anodę lampy elektronów przewyższa energię wiązania elektronów na wewnętrznych poziomach lub elektronów rdzenia atomów materiału anody. Taki elektron może zostać wyrwany z atomu, a następnie wzbudzony stan atomu powraca do stanu podstawowego. Procesowi temu towarzyszy emisja fotonu rentgenowskiego o energii równej różnicy energii stanów wzbudzonego i podstawowego atomu. Tym procesem, przede wszystkim, zajmuje się emisyjna spektroskopia rentgenowska. Natomiast rozkład energii elektronów wyrwanych z anody na skutek bombardowania jej fotonami promieniowania jest przedmiotem badań rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów.



Wzbudzony atom dążąc ponownie do osiągnięcia stanu podstawowego poza stratą energii na skutek emisji promieniowania, może powracać do równowagi na drodze procesów bezpromienistych, np. emisji elektronów Augera. Procesy te są charakterystyczne dla atomów danego materiału i służą do badania jego struktury elektrycznej. Spektroskopia elektronów Augera rozwija się obecnie ze względu na możliwość stosowania jej do badań materiałowych.

Komplementarnym procesem do emisji promieniowania rentgenowskiego jest proces jego absorpcji. Padający na ośrodek materialny foton promieniowania rentgenowskiego może zostać zaabsorbowany, jeżeli ma energię wystarczającą do wyrwania elektronu z wewnętrznego poziomu i przeniesienie go do nie zajętego stanu powyżej poziomu Fermiego. Absorpcyjne widma promieniowania, podobnie jak i widma izochromat, są związane z rozkładem gęstości stanów nie obsadzonych w ciele stałym. Absorpcyjna spektroskopia rentgenowska zajmuje się badaniami zarówno podstawowej krawędzi absorpcji, jak również subtelną strukturą widma, rozciągającą się poza samą krawędź w stronę większych energii.

Z wymienionych wyżej różnych dziedzin spektroskopii rentgenowskiej najdłużej badane są widma emisyjne i absorpcyjne ciał stałych, powstające w wyniku procesów związanych z wolnym stanem elektronowym na jednym z wewnętrznych poziomów stanu.

Pozwalają one na badanie struktury elektronowej materiałów, a więc czynnika będącego podstawą opisu wielu zjawisk fizycznych zachodzących w ciałach stałych. Istnieje ścisła współzależność pomiędzy strukturą elektronową materiału (gęstość stanów pasm energetycznych), a strukturą krystaliczną (przestrzenny rozkład atomów). Najistotniejsze jest w tym przypadku zachowanie się funkcji gęstości stanów w pobliżu poziomu Fermiego, dlatego też przedmiotem badań jest struktura pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa. W zależności od poziomu energetycznego, na którym występuje niezajęty stan elektryczny, grupuje się emisyjne i absorpcyjne widma rentgenowskie w odpowiednie serie oznaczone: K, L, M, N itp.

Dla przykładu: widma serii L i wszystkich wyższych serii lekkich pierwiastków są przedmiotem zainteresowania tzw. spektroskopii miękkiego promieniowania rentgenowskiego SXS (z jęz. ang. soft X-ray spectroscopy), w odróżnieniu od widm serii K cięższych pierwiastków, które zawierają krótkofalowe, twarde promieniowanie rentgenowskie HXS (hard X-ray spectroscopy). Sukcesy spektrometrii miękkich widm rentgenowskich spowodowały zmniejszenie zainteresowania widmami serii K. Mniejsza zdolność rozdzielcza, osiągnięta w widmach serii K, jest wyjaśniana - między innymi - dużą szerokością energetyczną poziomu K w porównaniu z szerokością poziomów L, M, Z drugiej strony poziom K jest poziomem pojedynczym, w przeciwieństwie do bardziej złożonej struktury poziomów L, M, która komplikuje interpretacje widm wyższych serii promieniowania. Obserwuje się jednocześnie brak spójności pomiędzy wynikami otrzymanymi za pomocą spektrometrii miękkich widm i widm serii K.



W przedstawionej pracy omówiono wyniki eksperymentalne pomiarów widm emisyjnych i absorpcyjnych serii K dla miedzi i niklu.

W spektroskopowych badaniach rentgenowskich używa się różnych rodzajów spektrometrów. Najczęściej stosuje się spektrometry dwukrystaliczne i jedнокrystaliczne. W obu przypadkach mogą być używane płaskie lub wygięte kryształy. Oprócz tych urządzeń stosuje się także spektrometry siatkowe. Każdy ze spektrometrów ma określone zastosowanie, a wybór zależy od warunków eksperymentu.

W niniejszej pracy opisano jedнокrystaliczny spektrometr współpracujący z mikroogniskową lampą rentgenowską. W układzie tym udało się osiągnąć dużą zdolność rozdzielczą, porównywalną z wartościami osiąganymi w spektroskopii miękkich widm rentgenowskich.

Jest to nowa, nie stosowana dotychczas metoda pomiaru widm, wykorzystująca rozbieżną wiązkę promieniowania rentgenowskiego.

Opis tej metody oraz zasada działania spektrometru jest przedmiotem niniejszego opracowania. W dalszej części przedstawiono wyniki badań widm emisyjnych serii K grupy metali przejściowych, przeprowadzonych przy wykorzystaniu tej aparatury.

## 2. PRECYZYJNA SPEKTROSKOPIA RENTGENOWSKA

Podstawowym zadaniem spektroskopii rentgenowskiej jest przedstawienie rejestrowanego natężenia promieniowania rentgenowskiego w funkcji długości fali, z największą możliwą dokładnością.

Najistotniejszymi mierzonymi wielkościami są: długość fali (odpowiadająca maksimum intensywności linii), kształt i szerokość połówkowa badanej linii - w przypadku spektroskopii emisyjnej oraz położenie (w skali energii lub długości fali), szerokość, kształt i subtelna struktura krawędzi absorpcji - w przypadku spektroskopii absorpcyjnej.

Pomiary przeprowadza się na spektrometrach jedno- lub wielokrystalicznych (głównie dwukrystalicznych).

Otrzymany wynik jest relatywny w stosunku do pewnych wielkości wzorcowych. Może to być stała sieci kryształu lub wzorcowa długość fali (np.  $M\alpha_1$ ,  $W_{K\alpha_1}$ ). Można osiągnąć dobrą powtarzalność takich pomiarów. Bezwzględne wartości długości fali rentgenowskiej można otrzymać za pomocą odbiciowych siatek dyfrakcyjnych.

Pomiary te, z wielu względów, są trudniejsze i w praktyce znacznie rzadziej stosowane.

W dalszej części pracy przedstawione zostaną przykłady typowych spektrometrów jedno- i dwukrystalicznych oraz analiza wyników otrzymanych przy zastosowaniu tych urządzeń. Przegląd metod pomiarów i rodzajów spektrometrów można znaleźć w literaturze. Najbardziej znane prace to: Siegbahna [2, 3], Comptona i Allisona [4], Sandströma [5], Thomsena [6], Cauchois'a i Bonnelle'a [7].



## 2.1. Krystaliczne spektrometry rentgenowskie

Zasada działania wszystkich spektrometrów krystalicznych jest oparta na prawie Bragga:

$$n\lambda = 2d_n \sin \theta_n$$

gdzie:  $n$  - rząd dyfrakcji,

$\lambda$  - długość fali,

$d$  - odległość międzypłaszczyznowa w kryształach dla  $n$ -tego rzędu,

$\theta_n$  - kąt pomiędzy promieniem padającym a płaszczyzną uginającą dla  $n$ -tego rzędu.

Za pomocą spektrometru mierzy się kąt  $\theta_n$ , co pozwala na określenie badanej długości fali  $\lambda$ . Wygodne jest zbudowanie takiego przyrządu, w którym kryształ można obracać o pewien kąt, który jest bezpośrednio i dokładnie mierzony, a inne czynniki nie są wymagane do osiągnięcia dużej dokładności.

Przy precyzyjnych pomiarach należy dążyć do ograniczenia liczby regulowanych parametrów i skal określających położenie.

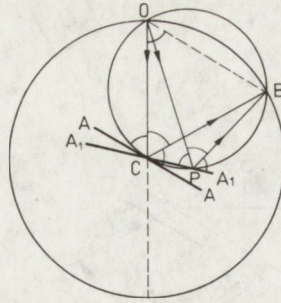
### 2.1.1. Jednokrystaliczne spektrometry z płaskim kryształem

Padająca na kryształ niemonochromatyczna wiązka promieniowania rentgenowskiego ulega dyspersji, mamy więc w takim przypadku do czynienia z najprostszym przykładem układu działającego jak spektrometr. Zdolność rozdzielcza jest wtedy, oczywiście, bardzo mała i może to być jedynie przykład zasady rozszczepienia widma rentgenowskiego, stosowanego w przypadkach, gdy nie jest wymagana większa dokładność.

Do pomiarów fizycznych stosuje się bardziej rozbudowane układy z pojedynczym kryształem odbijającym. W pierwszych spektrometrach umieszczano dwie szczeliny przed kryształem, w celu odpowiedniego skolimowania padającej wiązki promieniowania. Obecnie stosuje się na ogół tylko jedną szczelinę, która wystarcza praktycznie do dobrego skolimowania wiązki i uzyskania dobrej zdolności rozdzielczej układu. W praktyce stosuje się trzy możliwe położenia takiej szczeliny. Może być ona umieszczona zarówno przed, jak i za kryształem lub w środku kryształu (jako ostrze).

W przypadku szczeliny umieszczonej przed kryształem widmo może być rejestrowane na całym obwodzie okręgu, mającego swój środek na powierzchni kryształu i promień równy odległości pomiędzy szczeliną a osią obrotu kryształu. Oś obrotu kryształu musi być prostopadła do płaszczyzny koła, na którym jest rejestrowane promieniowanie i musi przechodzić przez jego środek. Bieg promieni przedstawiono na rysunku 1. Rozbieżna, przechodząca przez szczelinę  $O$  wiązka promieniowania rentgenowskiego pada na kryształ pod kątem odpowiednim dla danej długości fali. Promienie odbite przecinają "koło rejestracji" w tym samym pun-





Rys. 1.

kie B, bez względu na pozycję kryształu w momencie odbijania promienia padającego. Zasada obracania kryształu była stosowana, przede wszystkim, we wcześniej opracowanych spektrometrach, co było związane z nie najlepszą jakością używanych kryształów.

W ten sposób częściowo eliminowano efekty powodowane defektami sieci. Z tych samych powodów - dla kryształu w ustalonym położeniu - stosowano niewielkie oscylacje w celu uzyskania refleksu pochodzącego z możliwie jak największej części powierzchni kryształu. Nie wyklucza to pomiaru przy ustalonym położeniu kryształu odbijającego, ze wszystkimi konsekwencjami wynikającymi z niedoskonałości jego sieci krystalicznej. Spektrometry ze szczeliną umieszczoną przed kryształem są używane dla całego zakresu długości fal promieniowania rentgenowskiego. Dla krótkofalowego, twardego promieniowania układ musi być dostosowany do dużej penetracji promieniowania. Szczelina powinna być wykonana z materiału silnie absorbującego, np. z ołowiu.

Przy małych kątach poślizgu często wygodniej jest rejestrować wiązkę przechodzącą przez kryształ, zamiast odbitej od płaszczyzn atomowych równoległych do powierzchni kryształu.

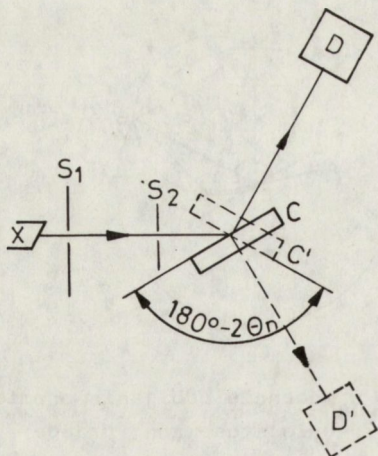
Dla promieniowania rentgenowskiego o długościach fal większych od  $2 \text{ \AA}$  wskazane jest prowadzenie pomiarów w odpowiedniej próżni, w celu uniknięcia absorpcji promieniowania w powietrzu. Buduje się w tym celu spektrometry próżniowe. W wielu przypadkach lampa rentgenowska jest umieszczona w tej komorze próżniowej, co kryształ i układ detekcyjny. Jeżeli tak nie jest, to na wejściu spektrometru stosuje się odpowiednie cienkie okienka mikowe lub berylowe.

Dokładny opis spektrometrów próżniowych można znaleźć w wielu pracach. Nie omawiając szczegółowo ich budowy trzeba jednak zwrócić uwagę na trudności wynikające z faktu stosowania próżni.

Cały układ spektrometru powinien zachowywać wysoką sztywność, aby uniknąć możliwości przekrzywienia osi obrotu kryształu w stosunku do płaszczyzny rejestracji promieniowania, w momencie obniżania ciśnienia w urządzeniu.

Rysunek 2 przedstawia ogólny schemat spektrometru jednokrystalicznego ze szczeliną lub układem szczelin, umieszczoną przed kryształem odbijającym.





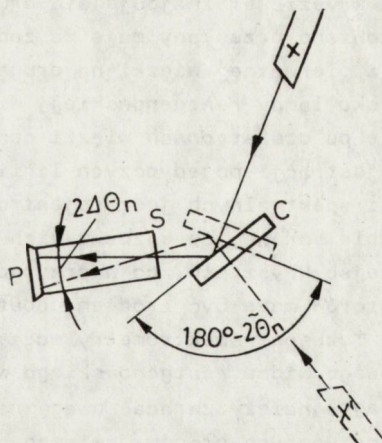
Rys. 2. Schemat spektrometru Bragga.

Wiązka promieniowania z lampy rentgenowskiej pada przez szczeliny S na kryształ C i jest rejestrowana przez detektor D (wg Thomsena [6])

Wychodzące z lampy rentgenowskiej promieniowanie pada - w postaci wiązki uformowanej - przez szczelinę na kryształ spektrometru. Kryształ obraca się o odpowiedni kąt w odpowiednim zakresie. Wymagane jest ustawienie kryształu w pozycji odpowiadającej kątowi Bragga, dla danej długości fali padającego promieniowania. Płaszczyzna odbijająca kryształu tworzy wtedy kąt  $\theta$  z promieniem padającym. Ugięta pod kątem  $2\theta$  wiązka promieniowania jest rejestrowana przez licznik promieniowania lub na filmie. Należy znaleźć takie położenie kryształu, przy którym intensywność rejestrowanego promieniowania jest największa. Kryształ obraca się następnie o kąt  $180^\circ - 2\theta$ , a detektor przesuwają się o kąt  $4\theta$ . To położenie jest zwierciadlanym odbiciem pierwotnego "położenia braggowskiego". Ustawia się teraz ponownie kryształ tak, aby promień padający tworzył kąt  $\theta$  z płaszczyzną odbijającą kryształu. Różnica pomiędzy tymi dwoma położeniami kryształu wynosi  $180^\circ - 2\theta$ , dlatego też można dokładnie wyznaczyć kąt Bragga  $\theta$ . Nie jest więc istotny dokładny pomiar kąta ustawienia kryształu w stosunku do wiązki padającej, a należy jedynie precyzyjnie ustawić kryształy w dwóch zwierciadlanych, w stosunku do siebie, położeniach i stąd wyznaczyć kąt Bragga dla danej długości fali padającego promieniowania. W spektrometrach tego typu promieniowanie pada z nieruchomego źródła - poprzez szczelinę - na kryształ analizujący. Detektor (film lub licznik promieniowania) obraca się, ale znajomość jego położenia nie jest istotna. Ważne jest natomiast precyzyjne określenie kąta położenia kryształu w stosunku do padającej wiązki promieniowania. Taki typ spektrometru nazywany jest spektrometrem Bragga [8].

Innym typem spektrometru jednokryształowego jest tzw. spektrometr tubusowy. Schemat takiego urządzenia przedstawia rysunek 3. Ze źródła promieniowania pada na kryształ spektrometru szeroka wiązka promieniowania. Padające na kryształ, pod właściwym kątem Bragga, promienie po odbiciu od kryształu przechodzą przez szczelinę i są rejestrowane na stacjonarym filmie. Lampę rentgenowską obraca się o kąt  $4\theta$ ,





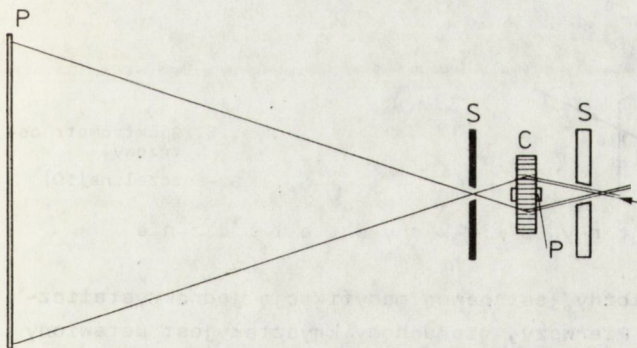
Rys. 3. Schemat spektrometru tubusowego.

Tubus obejmuje obszar od szczeliny S do filmu P. C - kryształ, X - źródło promieniowania (wg Thomsena [6])

ą kryształ o taki kąt, aby odbita od niego wiązka promieniowania pokrywała się z pierwotnym obrazem na filmie. Kąt ten powinien wynosić dokładnie  $180^\circ - 2\theta$ . W praktyce stosuje się często obrót o kąt nieznacznie różniący się od tej wartości, dzięki czemu otrzymuje się dwa rozdzielone obrazy na filmie. Mierząc wielkość tego rozdzielenia oraz znając odległość pomiędzy filmem a szczeliną można dokonać korekcji wartości kąta Bragga  $\theta$  i otrzymać jego dokładną wartość.

Podobnie jak w spektrometrze Bragga jedyną wielkością, którą należy precyzyjnie określić jest wartość kąta obrotu kryształu. Źródło promieniowania może się obracać w czasie pomiaru, ale dokładna znajomość jego położenia nie jest istotna.

Przykład jednego z pierwszych spektrometrów do pomiaru krótkich fal został przedstawiony przez Corka [9]. Bieg promieni w takim spektrometrze przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Schemat spektrometru tubusowego do pomiaru krótkich fal

S - szczeliny, C - kryształ, F - film, P - przesłona ołowiana [9]

Kryształ jest utrzymywany w stałym, określonym położeniu. Do tego celu służy specjalny układ do określania kąta obrotu kryształu. Promieniowanie może być odbijane lub może przechodzić przez kryształ. Po obu stronach kryształu, w równej odległości od niego, znajdują się szczeliny. Szczelina umieszczona przed kryształem spełnia rolę diaphragmy ograniczającej rozbieżność wiązki rentgenowskiej wychodzącej z lampy.

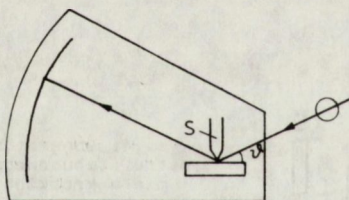


Za kryształem znajduje się druga szczelina. Umieszczone na kryształach ołowiane przesłony mają za zadanie zapobieganie bezpośredniej penetracji pierwotnej wiązki na drugą szczelinę. Przy dostatecznie dużym ognisku lampy rentgenowskiej, wiązka ugięta może być rejestrowana na filmie po obu stronach wiązki centralnej. Tego typu układ jest wygodny do rejestracji pojedynczych linii spektralnych. Natomiast, jeśli kilka linii spektralnych jest rejestrowanych równocześnie, to trzeba zdawać sobie sprawę, że każda z nich powstaje przy odbiciu wiązki z różnych miejsc kryształu, co w przypadku niezbyt doskonałych kryształów analizatorów może być źródłem dodatkowych błędów.

Tubusowe spektrometry mogą być stosowane także do pomiarów długofalowego widma rentgenowskiego w próżni. Podobnie jak w spektrometrach Bragga należy zwracać uwagę na możliwość wystąpienia dodatkowych systematycznych błędów, związanych z deformacją ustawienia kryształu lub filmu na skutek wypompowania powietrza z komory spektrometru.

Tzw. spektrometry ostrzowe są również przykładem jednokrystalicznego spektrometru z płaskim kryształem. Szczelinę zastępuje ostrze umieszczone przy powierzchni kryształu, równoległe do jego osi obrotu. Taki układ pomiarowy został zaproponowany przez Seemana [10]. Jest on bardzo prosty w obsłudze, wygodny, ale nadaje się właściwie tylko do pomiarów jakościowych. Rejestrowane widmo promieniowania ma wiele błędów. Dużą rolę odgrywa tu asymetria widma, spowodowana penetracją promieniowania w kryształach i możliwymi efektami interferencyjnymi. Z powodów tych układ taki jest rzadko stosowany w eksperymentach, w porównaniu z jednokrystalicznymi spektrometrami Bragga i spektrometrami tubusowymi.

Rysunek 5 przedstawia promieniowanie w takim układzie.



Rys. 5. Spektrometr ostrzowy

S - szczelina [10]

### 2.1.2. Spektrometry dwukrystaliczne

Spektrometr dwukrystaliczny jest pewną modyfikacją jednokrystalicznego spektrometru Bragga. Pierwszy, nieruchomy kryształ jest ustawiony w takim położeniu, aby padające z lampy promieniowanie, zawierające badany zakres długości fali, padało na niego pod kątem Bragga. Kryształ odbija wtedy promieniowanie w kierunku zbliżonym do właściwego kąta Bragga, a promieniowanie o określonym zakresie długości fali tworzy prawie równoległą wiązkę. Tak więc pierwszy kryształ w tym układzie zastępuje układ szczelin kolimujących i formujących wiązkę w spektrometrze jednokrystalicznym. Taka, prawie równoległa wiązka



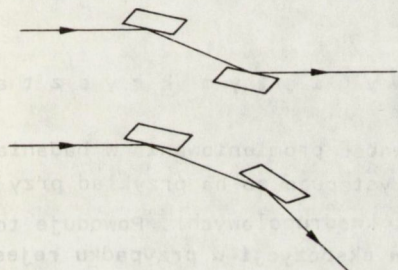
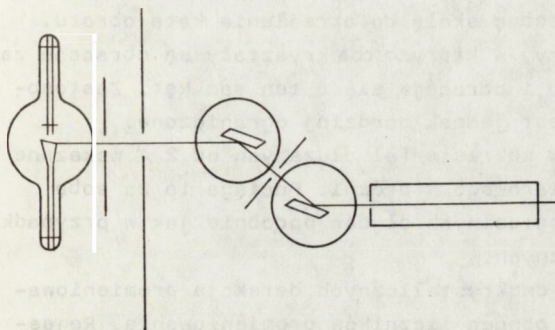
pada na drugi kryształ, za pomocą którego mierzy się długość fali promieniowania rentgenowskiego, analogicznie jak w spektrometrze Bragga.

W praktyce, w dwukrystalicznych spektrometrach stosuje się również szczeliny przed kryształami, w celu uniknięcia wpływu promieniowania rozproszonego.

Dwukrystaliczne spektrometry rentgenowskie są obecnie najczęściej stosowane do badania widm rentgenowskich.

Od momentu zaproponowania przez Ehrenberga i Marka w 1927 r. takiego układu [11], wiązano z nim duże nadzieje na otrzymanie dokładnych wyników w pomiarach widmowych, szczególnie w zakresie krótko- i średniofaleowego promieniowania rentgenowskiego.

Zasadę dwukrystalicznego spektrometru ilustruje rysunek 6.



Rys. 6. Zasada działania spektrometru dwukrystalicznego.

Pokazano dwa możliwe sposoby ustawienia kryształów w spektrometrze

Możliwe są dwa sposoby ustawienia kryształów spektrometru, tzn. w położeniu równoległym i antyrównoległym. Przy antyrównoległym ustawieniu kryształów dyspersja powinna być dwukrotnie większa w porównaniu z układem jednokrystalicznym ze szczeliną przed kryształem.

W konsekwencji, zdolność rozdzielcza takiego układu powinna być również dwukrotnie większa. Z różnych powodów zależność ta nie jest dokładnie spełniona.

W przypadku równoległego ustawienia kryształów nie obserwuje się dyspersji, ponieważ wszystkie długości fal są rejestrowane w wychodzącej wiązce, równoległej do wiązki padającej.

W przypadku ustawienia kryształów w pozycji antyrównoległej oba kryształy obracają się w tym samym kierunku. Określa się to wyrażeniem  $(n, n)$ , gdy odbicie od obu kryształów następuje w  $n$ -tym rzędzie.



Oczywiście, oba kryształy nie muszą odbijać w tym samym rzędzie i ogólne wyrażenie takiej antyrównoległej pozycji określone jest innym wyrażeniem ( $n_A, n_B$ ). W przypadku równoległego ustawienia kryształów drugi kryształ jest obracany w przeciwną stronę niż pierwszy. Jeżeli oba kryształy odbijają w tym samym rzędzie, to mamy do czynienia z rzeczywiście równoległym ustawieniem kryształów, oznaczanym ( $n, -n$ ).

W przypadku, gdy kryształy odbijają w różnych rzędach, nie są one wtedy równoległe do siebie, a wiązka promieniowania wychodząca z układu nie jest równoległa do wiązki padającej. Oznacza się takie położenie ( $n_A, -n_B$ ) i często, zwyczajowo, nazywane jest w dalszym ciągu położeniem równoległym.

Poszczególne typy spektrometrów dwukrystalicznych różnią się zazwyczaj mechanizmami obrotu obu kryształów. Najwygodniej jest zapewnić niezależny obrót dla każdego kryształu. Oś obrotu każdego kryształu jest wtedy związana z osobną skalą do określania kąta obrotu. Spotyka się także spektrometry, w których oba kryształy są obracane za pomocą tego samego mechanizmu i obracają się o ten sam kąt. Zastosowanie takich spektrometrów jest jednak bardziej ograniczone.

W badaniach prowadzonych w zakresie fal dłuższych od  $2 \text{ \AA}$  wskazane jest umieszczanie układu pomiarowego w próżni. Pociąga to za sobą konieczność uwzględniania ewentualnych błędów podobnie jak w przypadku spektrometrów jednokrystalicznych.

W przypadku spektrometrów dwukrystalicznych detekcja promieniowania odbywa się w zasadzie za pomocą liczników promieniowania. Rejestracja na płytach fotograficznych nie jest wykluczona, chociaż w praktyce bardzo rzadko stosowana.

### 2.1.3. Spektrometry z wygiętym kryształem

Bardzo często obserwowana intensywność promieniowania w badaniach spektroskopowych jest bardzo słaba. Występuje to na przykład przy badaniach słabych linii emisyjnych (np. kwadрупольowych). Powoduje to konieczność stosowania długich czasów ekspozycji w przypadku rejestracji fotograficznej, bądź stosowania specjalnej aparatury elektronicznej, poprawiającej stosunek sygnału do tła w przypadku detekcji widma licznikami promieniowania.

Poprawienie "jasności" spektrometru można też uzyskać poprzez skupienie wiązki promieniowania rentgenowskiego w kierunku prostopadłym do płaszczyzny, w której występuje dyspersja promieniowania. Można to otrzymać przez odpowiednie wygięcie kryształu spektrometru w cylindryczną powierzchnię.

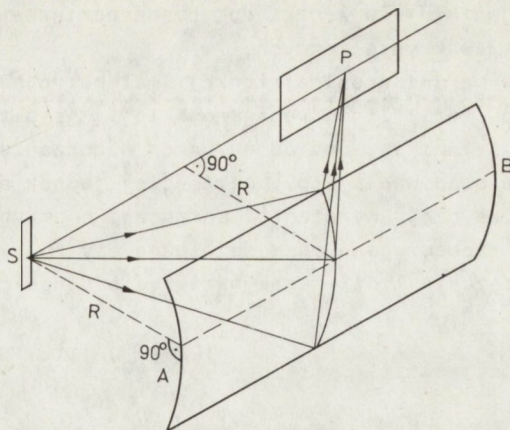
W pierwszych stosowanych spektrometrach z wygiętym kryształem używano płytek miki. Zasadę działania prostego, jednokrystalicznego spektrometru z wygiętym kryształem przedstawia rysunek 7.

Wiązka wchodząca przez szczelinę pada na wygięty kryształ i po odbiciu jest rejestrowana na płycie fotograficznej.



Rys. 7. Zasada działania spektrometru z wygiętym kryształem

AB - cylindryczna płytka mikowa z krzywizną o promieniu  $R$ ,  
 S - szczelina,  
 P - płyta fotograficzna



Cylindryczny kryształ skupia odbitą od niego wiązkę tak, że otrzymujemy linie o ograniczonej wysokości, ale bardziej intensywne. Wysokość linii zależy od wielkości szczeliny.

W przypadku zastosowania kryształów miki ujemną stroną takiego urządzenia jest ograniczony zakres długości fali możliwych do rejestracji oraz mała dyspersja dla krótkich fal. Pomimo tego, te proste urządzenia są w dalszym ciągu wykorzystywane. Obecnie stosuje się również inne kryształy, które dają się odpowiednio wyginać, co zwiększa możliwości stosowania tego typu przyrządów. Wygięte kryształy są stosowane zarówno w jedno-, jak i dwukrystalicznych spektrometrach.

Przykłady konkretnych rozwiązań technicznych spektrometrów rentgenowskich stosowanych do różnych badań można znaleźć w wielu pracach i artykułach, przeglądowych. W niniejszej pracy zostały przedstawione tylko ogólne zasady działania spektrometrów, bez analizowania szczegółów technicznych.

## 2.2. Spektroskopowe pomiary długości fali promieniowania rentgenowskiego

Głównym celem emisyjnej spektroskopii rentgenowskiej jest wyznaczenie długości fali odpowiadającej pewnym charakterystycznym cechom linii emisyjnej. Zazwyczaj chodzi o wyznaczenie położenia maksimum intensywności linii, ale również często bada się pewne efekty związane ze strukturą samej linii, tzn. szczegółową analizę kształtu linii emisyjnej oraz określenie takich parametrów jak szerokość czy asymetria linii.

Spektroskopia absorpcyjna ma za zadanie określenie długości fali odpowiadającej charakterystycznym punktom krawędzi absorpcji (głównie punktowi leżącemu w połowie maksimum intensywności lub punktowi przecięcia), jak również subtelnej struktury krawędzi.

Problemy związane z dokładnym pomiarem długości fali były dokładnie analizowane przez Thomsena [6], poniżej zostaną przedstawione tyl-

ko najważniejsze wyniki dotyczące pomiarów wykonanych za pomocą spektrometrów krystalicznych.

Nie ma uniwersalnej funkcji matematycznej, która opisywałaby dokładnie profil linii rentgenowskiej. Kształt profilu linii zależy od wielu czynników, np. od warunków wzbudzenia materiału, sposobu prowadzenia obserwacji itp. Najczęściej jednak aproksymuje się kształt linii klasycznym wyrażeniem Lorentza. W przypadku silnej asymetrii linii można zaobserwować duże rozbieżności.

Natężenie linii w małym zakresie długości fali  $d\lambda$  opisuje wyrażenie

$$J(\lambda - \lambda_0) d\lambda \quad (1)$$

gdzie:  $\lambda_0$  jest długością przy maksimum natężenia, a  $J(\lambda - \lambda_0)$  jest funkcją rozkładu natężenia. Najczęściej stosowane klasyczne wyrażenie Lorentza ma postać

$$J(\lambda - \lambda_0) = \frac{A}{1 + [2(\lambda - \lambda_0)/\omega]^2} \quad (2)$$

gdzie  $\omega$  określa całkowitą szerokość linii w połowie maksimum profilu (natężenia). W spektroskopii rentgenowskiej termin długości fali odnosi się do długości fali odpowiadającej maksimum intensywności. Ma to szczególne znaczenie w przypadku linii o wyraźnej asymetrii.

Rzeczywisty profil linii jest zawsze zniekształcony przez sam spektrometr, którym wykonujemy pomiar. Mierzony profil linii można przybliżyć wyrażeniem

$$F(\tilde{\lambda}) = \int_0^{\infty} W(\tilde{\lambda} - \lambda) J(\lambda) d\lambda \quad (3)$$

gdzie:  $\tilde{\lambda}$  oznacza położenie spektrometru,  $F(\tilde{\lambda})$  - odpowiadające mu natężenie, a  $W(\tilde{\lambda} - \lambda)$  - tzw. funkcję okna spektrometru.

W rzeczywistości "okno" jest również funkcją  $\lambda$  i  $(\tilde{\lambda} - \lambda)$ . Często przedstawia się tę funkcję w zależności kątowej, a nie w zależności od długości fali. Kątowe położenie spektrometru oznacza się  $\beta$ . Gdy  $\beta = 0$ , odpowiada to położeniu fali o długości w maksimum rzeczywistego profilu linii. Wprowadzając nową zmienną otrzymujemy

$$z = \left(\frac{d\beta}{d\lambda}\right)_{\lambda_0} (\lambda - \lambda_0) = \beta\lambda \quad (4)$$

gdzie  $\beta\lambda$  jest ustawieniem spektrometru odpowiadającym długości fali  $\lambda$ . Wtedy równanie (3) można przedstawić w postaci

$$F(\beta) = \int_{-\infty}^{\infty} W(\beta - z) J(z) dz \quad (5)$$



Zmiana granicy całkowania ze względu na asymptotyczne zachowanie się funkcji podcałkowej jest nieistotna. Wyznaczenie rzeczywistego profilu linii sprowadza się do obliczenia  $J(z)$ , przy znajomości krzywej doświadczalnej  $F(\beta)$  i funkcji okna spektrometru  $W(B-z)$ .

Ogólne rozwiązanie tego problemu jest trudne i było analizowane w pracach Porteusy [13] i Saudera [12].

W precyzyjnych pomiarach długości fali badanej linii emisyjnej należy również rozpatrzyć poprawki związane z zachowaniem się kryształu spektrometru. Zagadnienia dotyczące poszerzenia interferencyjnego linii emisyjnej w kryształach związane z tzw. funkcją okna kryształu, jak również poprawki związane z termicznym rozszerzaniem się kryształu i zmianami współczynnika załamania promieni rentgenowskich były analizowane przez Beardena, Marzolfy i Thomsena [15] oraz przez Battermana i Cole'a [14]. Jak wynika z tych prac, poprawka związana z funkcją okna kryształu - w przypadku niewielkiej absorpcji promieniowania w kryształach - jest nieistotna. Odgrywa jedynie rolę, gdy w kryształach występuje znaczna absorpcja. Poprawka związana z efektem temperaturowym również nie odgrywa zasadniczej roli. Jedynie w przypadku kryształów anizotropowych należy zwracać na nią uwagę, ze względu na różne współczynniki rozszerzalności liniowej dla różnych płaszczyzn sieciowych.

### 2.3. Dypersja i zdolność rozdzielcza spektrometrów

Dypersja spektrometru - najogólniej rzecz ujmując - jest to zdolność układu do rozdzielania przestrzennego wiązek świetlnych o różnych długościach fal.

Dypersję kątową widma można obliczyć różniczkując równanie Bragga:

$$n \lambda = 2 d_n \sin \theta_n \quad (6)$$

dypersja D: 
$$D \equiv \frac{d \theta_n}{d \lambda}$$

czyli:

$$n d \lambda = 2 d_n \cos \theta_n d \theta_n$$

$$\frac{d \theta_n}{d \lambda} = \frac{n}{2 d_n \cos \theta_n}$$

$$\sin \theta_n \frac{d \theta_n}{d \lambda} = \frac{n \operatorname{tg} \theta_n}{2 d_n}$$

$$\frac{n \lambda}{2 d_n} \frac{d \theta_n}{d \lambda} = \frac{n \operatorname{tg} \theta_n}{2 d_n} \Rightarrow$$

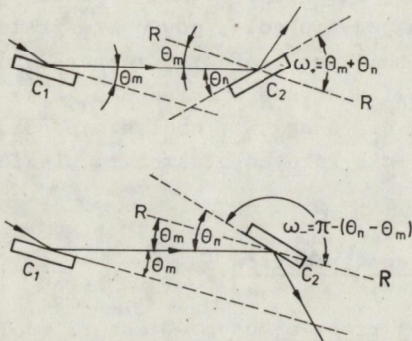
$$\Rightarrow D = \frac{d \theta_n}{d \lambda} = \frac{\operatorname{tg} \theta_n}{\lambda}$$

(7)

Wynika stąd, że dyspersja rośnie wraz z rzędem odbicia, dla małych kątów Bragga jest prawie proporcjonalna do  $n$ , dla dużych zaś rośnie znacznie szybciej. Dla kąta Bragga równego około  $90^\circ$  jest bardzo duża. W tym obszarze kątowym otrzymujemy bardzo dokładne pomiary długości fali, nawet przy niezbyt precyzyjnym odczycie kąta obrotu kryształu.

Równanie (7) to wyrażenie na dyspersję dla prostego, jednokrystalicznego układu. Dla spektrometru dwukrystalicznego równanie wygląda podobnie. Należy zwrócić jednak uwagę na różnicę w wyrażeniu na dyspersję dwukrystalicznego układu, dla równoległego (ujemnego) i antyrównoległego (dodatniego) położenia kryształów spektrometru.

Te dwa możliwe położenia kryształów przedstawiono na rysunku 8.



Rys. 8. Bieg promieni w dwukrystalicznym spektrometrze dla antyrównoległego i równoległego położenia kryształów

Z rysunku wynika, że  $\omega_+ = \theta_m + \theta_n$  dla położenia antyrównoległego oraz  $\omega_- = \pi - (\theta_n - \theta_m)$  dla położenia równoległego.

Odpowiednio dyspersja jest równa

$$\frac{d\omega_+}{d\lambda} = \frac{d\theta_m}{d\lambda} + \frac{d\theta_n}{d\lambda}$$

oraz

$$\frac{d\omega_-}{d\lambda} = \frac{d\theta_m}{d\lambda} - \frac{d\theta_n}{d\lambda}$$

Różniczkując równanie Bragga dla obu tych przypadków analogicznie jak dla jednego kryształu otrzymamy wyrażenie na dyspersję w dwukrystalicznym spektrometrze.

$$D \equiv \frac{d\omega}{d\lambda} = \frac{\operatorname{tg} \theta_m \pm \operatorname{tg} \theta_n}{\lambda} \quad (8)$$



Znak "+" odnosi się do położenia antyrównoległego, znak "-" do położenia równoległego. Dla dokładnie równoległego położenia kryształów, gdy oba odbijają w tym samym rzędzie, dyspersja jest równa 0.

Za zdolność rozdzielczą spektrometru, przyjęło się uważać kryterium Allisona [16], które mówi, że dwie linie widmowe mogą być rozdzielone, jeżeli odległość ich maksimów natężenia jest równa szerokości okna przyrządu.

Ze wzorów (7) i (8) otrzymujemy wyrażenie na zdolność rozdzielczą podstawiając  $d\theta_n = \hat{\omega}_n$ , gdzie  $\hat{\omega}_n$  jest rzeczywistą szerokością okna w n-tym rzędzie. Otrzymujemy wtedy:

$$D \equiv \frac{d\theta_n}{d\lambda} = \frac{\operatorname{tg} \theta_n}{\lambda}$$

$$\frac{\lambda}{d\lambda} = \frac{\operatorname{tg} \theta_n}{\hat{\omega}_n} \quad (9)$$

dla jednokrystalicznego spektrometru i analogicznie

$$\frac{\lambda}{d\lambda} = \frac{\operatorname{tg} \theta_m \pm \operatorname{tg} \theta_n}{\hat{W}_{m, n}} \quad (10)$$

dla spektrometru dwukrystalicznego.

Rzeczywista szerokość okna przyrządu  $\hat{W}_n$  jest określana, przede wszystkim, przez okno krystaliczne w przypadku wąskich szczelin lub okno geometryczne w przypadku szerokich szczelin, oraz oba równocześnie - w przypadkach pośrednich. Jak wynika z prac Porteusy [13] i Saudera [12] przy zwiększaniu rzędu odbicia okno geometryczne, zależne od układu szczelin, staje się czynnikiem decydującym o zdolności rozdzielczej, a równocześnie maleje natężenie badanego widma.

Dyspersję układu można zilustrować geometrycznie wykorzystując w tym celu zasadę konstrukcji Ewolda. Dokładny opis tej konstrukcji można znaleźć w podręcznikach, np. [17], będzie ona też naszkicowana w dalszej części tej pracy, przy omawianiu zasady spektrometru.

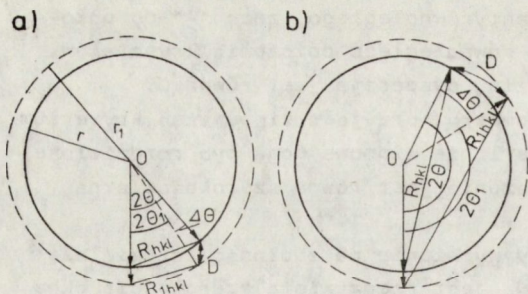
Rozpatrzmy przypadek, jaki występuje w przedstawionym w tej pracy eksperymencie. Z punktowego ogniska padają na kryształ analizujący spektrometru dwa promienie, nieznacznie różniące się wartością długości fali  $\lambda > \lambda_1$ .

Przedstawiono to na rysunku 9.

Promienie padające, odpowiadające długościom fali  $\lambda$  i  $\lambda_1$ , biegną wzdłuż jednego kierunku (na rysunku pionowo w dół).

Można zauważyć, że występuje różnica w położeniu wektorów określających promienie ugięte dla długości fali  $\lambda$  i  $\lambda_1$ . Różnica w położeniu tych wektorów określa dyspersję D występującą w układzie. Dla małych kątów padania (kąt  $2\theta$  pomiędzy promieniem padającym a promieniem odbitym jest wtedy również mały) różnica kąta  $\Delta\theta$  pomiędzy wektorami





Rys. 9. Promień sfery Ewalda jest proporcjonalny do odwrotności długości fali padającego promieniowania

a) dla małych kątów padania,  
b) dla dużych kątów padania

określającymi promienie odbite o długościach fali  $\lambda$  i  $\lambda_1$  jest niewielka, natomiast przy dużych kątach padania  $\Delta\lambda$  - znacznie większa. Tak więc określona różnica długości fali  $\Delta\lambda$  promieni padających jest - dla małych kątów padania wiązką promieniowania na kryształ analizujący spektrometru - trudna do zarejestrowania, a bardzo wyraźna przy dużych kątach padania. Dyspersja układu rośnie wraz ze wzrostem kąta padania wiązki promieniowania rentgenowskiego.

#### 2.4. Podsumowanie

Jednokrystaliczne odbiciowe spektrometry z płaskim kryształem są najprostsze w konstrukcji. W spektrometrze typu Bragga, przy małym ognisku stanowiącym źródło promieniowania, otrzymuje się zupełnie dobrą zdolność rozdzielczą układu. Natomiast przy dużym ognisku należy stosować w układzie szczeliny Sollera, co przynosi dobre efekty. Problemem jest detekcja badanego promieniowania. Należy bowiem zapewnić odpowiednio duży stosunek sygnału do tła. Dlatego najczęściej rejestruje się widmo licznikami promieniowania (licznik proporcjonalny) z analizatorem kanałowym.

Spektrometr tubusowy ma porównywalną zdolność rozdzielczą ze spektrometrem Bragga. W układzie tym jest rejestrowany równocześnie cały profil badanej linii, co stanowi pewne udogodnienie przy analizie jej natężenia. Ale przy rejestracji fotograficznej zawsze występują błędy związane z rozmiarem ziarna filmu, chemiczną obróbką błony, niejednorodną skalą zaciemnienia filmu, jak również sposobem jego odczytu. Z tych powodów spektrometr tubusowy jest na ogół rzadziej używany.

Spektrometr dwukrystaliczny jest obecnie najczęściej stosowany układem do pomiaru widm rentgenowskich. Ma on wiele zalet. Jego zdolność rozdzielcza jest co najmniej tego samego rzędu co innych przyrządów, a w większości przypadków lepsza, gdyż używane jest źródło promieniowania o natężeniu pozwalającym wykorzystywać wyższe rzędy odbicia ( $n, \pm n, n > 1$ ).

Otrzymuje się dzięki niemu pożądany stosunek sygnału do szumu, ponieważ układ szczelin i nieruchomy pierwszy kryształ praktycznie tworzą



filtr, który odcina większość ciągłego promieniowania. Pozwala to na pomiary subtelných efektów zarówno spektrometrii emisyjnej, jak i absorpcyjnej. Jednocześnie jednak układ ten selektywnie przepuszcza tylko pewne składowe padającej wiązki i wtedy drugi kryształ nie odzwierca prawidłowego profilu mierzonej linii.

Spektrometr dwukrystaliczny jest stosowany zarówno w pomiarach miękkich widm promieniowania, jak i widm serii K. Jest uważany za przyrząd o największych możliwościach pomiarowych w spektrometrii rentgenowskiej.

### 3. JEDNOKRYSTALICZNY SPEKTROMETR Z PŁASKIM KRYSTAŁEM, WSPÓŁPRACUJĄCY Z MIKROOGNISKOWĄ LAMPĄ RENTGENOWSKĄ

Przedstawione dotychczas sposoby pomiarów widm rentgenowskich realizowane były za pomocą spektrometrów, które działały, w zasadzie, wykorzystując źródła promieniowania z normalnymi, standardowymi ogniskami. Lampy takie mają określoną moc pozwalającą na otrzymanie widma o odpowiednim natężeniu możliwym do rejestracji. Układy szczelin są stosowane do odpowiedniego kolimowania i wycinania wiązki promieniowania. Ma to na celu uzyskanie jak najlepszej zdolności rozdzielczej układu. Postęp w spektrometrii rentgenowskiej ciał stałych wyraża się właśnie w dążeniu do osiągnięcia bardzo dobrej zdolności rozdzielczej, pozwalającej na obserwację subtelnej struktury widm emisyjnych i absorpcyjnych. Kształt tych widm jest związany ze strukturą energetyczną ciał stałych.

Zastosowanie lampy mikroogniskowej do spektrometrii rentgenowskiej może przyczynić się do uzyskania lepszej zdolności rozdzielczej układu pomiarowego, co zostanie przedstawione w dalszej części tej pracy. W literaturze nie ma przykładu zastosowania lampy mikroogniskowej do pomiarów spektrometrycznych.

Jedynie Hrđy [18] oraz Backovsky, Hrđy i Novakova [19] zaproponowali pewne niekonwencjonalne wykorzystanie spektrometru dwukrystalicznego. Do pomiarów zastosowali oni lampę rentgenowską z małym ogniskiem (nie podają konkretnej wielkości ogniska) w płaszczyźnie pionowej. W płaszczyźnie poziomej wielkość ogniska była taka sama, jak w normalnych lampach.

Prowadzono pomiar rozkładu intensywności promieniowania w kierunku pionowym, w którym występowała wysoka dyspersja w układzie.

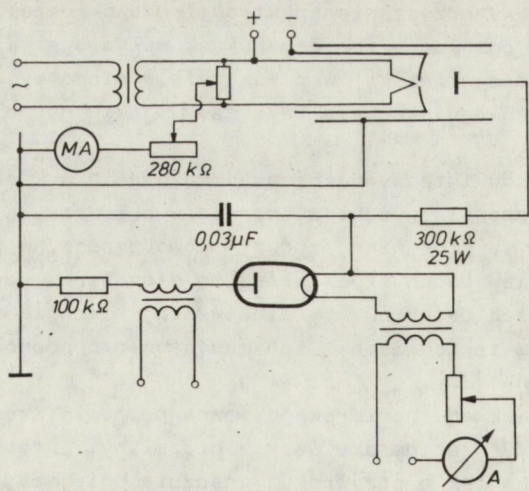
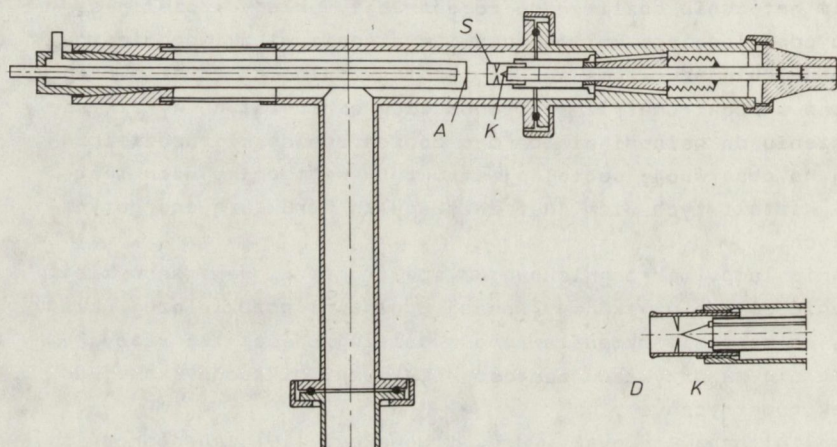
Lampy mikroogniskowe są stosowane, z dużym powodzeniem, w wielu dziedzinach rentgenowskich badań kryształów. Są stosowane w badaniach, topograficznych, badaniach defektów kryształów itp. Pierwsze informacje na temat konstrukcji takich lamp i ich zastosowania pochodzą z prac Guinier'a i Dewana [20].

Zdolność rozdzielczą układu pomiarowego można poprawić stosując diafragm o małej średnicy oraz bardzo wąskie szczeliny. Intensywność wiązki pierwotnej jest, w takim przypadku, znacznie mniejsza, w związku z czym wydłuża się wielokrotnie czas ekspozycji. Aby zwiększyć

natężenie wiązki padającej, należy podwyższyć moc lampy przypadającej na jednostkę powierzchni ogniska. Można to osiągnąć przez zmniejszenie wymiarów ogniska, zapewniając odpowiednią kolimację elektronów na anodzie lampy. Im mniejsze są wymiary ogniska, tym ostrzejszy jest obraz przedmiotów przedświetlanych ze względu na zmniejszenie się półcieni. Obraz powierzchni kryształu oświetlanej wiązką z punktowego ogniska jest również wyraźniejszy.

W prowadzonych eksperymentach używana była zmodernizowana - w naszym laboratorium - lampa mikroogniskowa opisana przez Auleytnera [21], zbudowana w Instytucie Fizyki PAN oraz lampa, również skonstruowana w naszym laboratorium, w której zastosowano wyrzutnię elektronów i układ kolimacyjno-ogniskujący mikroskopu elektronowego Tesla BS 242E.

Schemat lampy rentgenowskiej z małym ogniskiem, zbudowanej przez Auleytnera przedstawia rysunek 10.



Rys. 10. Przekrój lampy mikroogniskowej konstrukcji Auleytnera  
 A - anoda, K - katoda, D - diaphragma soczewki, S - soczewka elektrostatyczna  
 Odległość włókna katody od diaphragmy może być regulowana w próżni. Układ zasilający lampy mikroogniskowej [21]



Stosowana do badań spektroskopowych lampa różniła się pewnymi szczegółami od przedstawionego wzoru. Zasada działania pozostała jednak ta sama.

Wiązka elektronów padająca na anodę jest ogniskowana elektrostatycznie. Potencjał ogniskujący oraz położenie włókna katody w stosunku do diafragmy soczewki ogniskującej były dobierane oddzielnie dla każdego eksperymentu, tak aby otrzymać odpowiednie natężenie wiązki pierwotnej oraz odpowiednio małe ognisko na anodzie lampy. Zmiana odległości pomiędzy włóknem katody a diafragmą w niewielkich granicach (rzędu 0,5 mm) powoduje wyraźną zmianę efektywnych, liniowych wymiarów ogniska, jak również jego kształtu.

Wiązka promieniowania powstająca na anodzie lampy jest wyprowadzana na zewnątrz przez berylowe okienko. Wielkość ogniska można wyznaczyć poprzez fotometrowanie linii będącej jego obrazem. Linie taką otrzymuje się przez zarejestrowanie na filmie wiązki pierwotnej, przechodzącej przez bardzo wąską szczelinę, utworzoną pomiędzy dwoma przylegającymi do siebie gładkimi walcami. Szerokość takiej linii mierzy się w połowie wysokości krzywej zaczernienia, a na tej podstawie łatwo można obliczyć wielkość ogniska. Jego wielkość była różna w zależności od warunków pracy lampy, ale udawało się otrzymać ognisko o efektywnym wymiarze około 20  $\mu\text{m}$ . Bardzo wygodną metodą, pozwalającą sprawdzać kształt oraz przybliżoną wielkość ogniska, jest obserwacja drobnej metalowej siateczki umieszczonej w pobliżu okienka lampy. W przypadku kołowego przekroju wiązki obraz pionowych i poziomych drucików siatki jest jednakowo ostry. Kształt i wielkość ogniska, otrzymywanego na anodzie lampy, jest bardzo istotnym parametrem. W przypadku niedostatecznego zogniskowania wiązki elektronów, obserwowane w eksperymencie widmo promieniowania nie ma żadnych interesujących szczegółów. Będzie to przedstawione w dalszej części pracy.

Moc lampy rentgenowskiej, a więc i natężenie emitowanego przez nią promieniowania, zależy między innymi od temperatury topnienia materiału anody. Moc lampy przypadająca na jednostkę powierzchni ogniska zwiększa się wraz ze zmniejszeniem jego wymiarów oraz ze wzrostem gęstości strumienia elektronów padających na anodę, powodujących powstawanie promieniowania rentgenowskiego. Obecnie jest konstruowana w naszym laboratorium lampa wyposażona w działło elektronowe wykonane z sześcioborku lantanu ( $\text{LaB}_6$ ). Jest to materiał charakteryzujący się małą pracą wyjścia dla elektronów i dużą gęstością prądu emitowanych elektronów. Urządzenie to pozwoli, między innymi, na zwiększenie mocy lampy mikroogniskowej.

Wraz ze zmniejszeniem stosunku powierzchni ogniska do powierzchni anody, poprawiają się warunki odprowadzania ciepła. Anodę - znajdującą się pod wysokim napięciem - lampy używanej w opisywanych eksperymentach, chłodzi się olejem, który krąży w zamkniętym obiegu i jest chłodzony dodatkowo wodą.

Lampę można rozkładać. Anody są wymienne i w zależności od potrzeb można stosować różne materiały. W przeprowadzonych eksperymentach ja-



ko materiału na anody używano: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu. Włókno katody (stosowano najczęściej torowany wolfram oraz ren i tantal) jest umieszczone w sposób pozwalający na szybką jego wymianę.

Ważnym zagadnieniem jest zapewnienie odpowiedniej próżni wewnątrz lampy. W opisywanej lampie ciśnienie wynosiło około  $1 - 2 \times 10^{-5}$  tora. Odpowiednia konstrukcja odrzutnika par oleju zapobiegała przedostawaniu się ich do wnętrza lampy, co groziło zanieczyszczeniem anody.

Lampa może pracować przy napięciu do około 55 kV i natężeniu prądu anodowego około 400  $\mu$ A. Wartość prądu anodowego, płynącego przez lampę, zależy od warunków ogniskowania wiązki elektronów na anodzie. Tak wysokie napięcie przyspieszające nie było stosowane w przedstawianych pomiarach spektrometrycznych. Będzie to szczegółowo przedstawione przy omawianiu poszczególnych eksperymentów w dalszej części pracy. W praktyce najczęściej stosowano napięcie rzędu 20 - 25 kV. Wiąże się to z głębokością penetracji elektronów do materiału anody, a co się z tym wiąże z efektem samoabsorpcji promieniowania w anodzie.

Lampa zbudowana na bazie mikroskopu elektronowego Tesla BS 242 E różniła się w zasadniczy sposób od lampy przedstawionej powyżej. Wiązka elektronowa ogniskowana była magnetycznie i elektrostatycznie. Warunki ogniskowania można było zmieniać i otrzymywać ognisko o żądanej wielkości i kształcie. Natomiast położenie włókna katody w stosunku do soczewki ogniskującej i anody było ustalone. Promieniowanie było wyprowadzane z anody również pod małym kątem, a efektywna wielkość ogniska była porównywalna z wielkością ogniska w poprzednim urządzeniu. Anoda, wymieniana w zależności od potrzeb eksperymentu, była chłodzona bezpośrednio wodą, ponieważ wysokie (ujemne) napięcie przykładane było do katody, natomiast anoda była na potencjale ziemi. W celu poprawienia chłodzenia, anoda była wprowadzona w ruch wirowy. Wirowała z niewielką prędkością kątową (kilkanaście obrotów/min). Wystarczało to do zapewnienia odpowiednich warunków chłodzenia, a nie miało ujemnego wpływu na wielkość i kształt ogniska.

Problemem było zapewnienie odpowiedniej próżni wewnątrz lampy, pozwalającej na długotrwałe (kilkadziesiąt godzin) ekspozycje, bez ryzyka przepalenia się włókna katody.

Fabryczny układ próżniowy mikroskopu nie dawał takich możliwości. Dlatego też do mikroskopu dołączono dodatkowe urządzenie pompujące, ale zasadniczo lampa ta wykorzystywana była do krótkotrwałych eksperymentów. Opracowywane jest również działo elektronowe z sześcioborku lantanu, co pozwoli na wydłużenie czasu ekspozycji.

Lampa mikroogniskowa - zbudowana przez Auleytnera - pracuje stabilnie przy napięciu do 55 kV i prądzie anodowym rzędu 0,3 - 0,5 mA. Maksymalna wydajność, jaką osiąga się przy ciągłej pracy tej lampy, wynosi około 8,30 kW/mm<sup>2</sup>. W lampie "Tesla" maksymalne napięcie wynosi 50 kV, natomiast bardzo trudno uzyskać prąd anodowy większy niż 150  $\mu$ A. Z tego powodu wydajność tej lampy jest mniejsza i wynosi około 7,5 kW/mm<sup>2</sup>. W stosowanych obecnie na świecie mikroogniskowych lampach,



przeznaczonych do ciągłej pracy, osiąga się wydajność rzędu kilkuset  $\text{kW/mm}^2$ . Zastosowanie w naszych lampach wyrzutni elektronów z sześcioborku lantanu pozwoli na zwiększenie ich wydajności. Problemem do rozwiązania pozostaje sprawa chłodzenia anody, zwłaszcza w przypadku materiałów niskotopliwych.

Wzbudzone na anodzie lampy promieniowanie - w postaci rozbieżnej wiązki o kącie rozbieżności rzędu kilku stopni - jest wyprowadzane na zewnątrz przez cienkie berylowe okienko (o grubości 0,025 mm). Promieniowanie pada na kryształ analizator. Wiązka jest formowana przez szeroką szczelinę umieszczoną przed kryształem, mającą na celu ograniczenie padającego promieniowania jedynie do obszaru kryształu oraz odcięcie ewentualnego pasożytniczego promieniowania związanego z emisją spoza obszaru ogniska lub rozproszonego na okienku lampy, lub na wejściu do próżniowej części spektrometru. Padająca na kryształ wiązka promieniowania odbija się od niego i jest rejestrowana na filmie. W zależności od potrzeb eksperymentu można używać różnych kryształów jako analizatorów promieniowania. W tych badaniach był używany bezdyslokacyjny krzem o dużym stopniu doskonałości. Kryształ miał precyzyjnie wyciętą żadaną płaszczyznę krystalograficzną, taką która pozwala na rejestrację promieniowania przy największych kątach Bragga. Związane jest to, jak wiadomo, w bezpośredni sposób z dyspersją i zdolnością rozdzielczą spektrometru. Płaszczyzna odbijająca jest szlifowana i trawiona, a odchylenie jej orientacji od założonej płaszczyzny krystalograficznej nie przekracza  $0,5^\circ$ . Kryształ umocowano na główce gonimetrycznej umieszczonej na stoliku pozwalającym na precyzyjny obrót kryształu i precyzyjny odczyt kąta.

Aby jednocześnie rejestrować badane widmo oraz zmniejszyć efekt pochodzący od ciągłego promieniowania o harmonicznych długościach fal  $\lambda/2$ ,  $\lambda/4$ , związanego z wyższymi rzędami odbicia, prowadzono także - dla porównania - pomiary na cienkich (grubości około 200  $\mu\text{m}$ ) kryształach krzemu, jako kryształach analizatorach. Krótkofalowe promieniowanie harmoniczne jest wtedy, w znacznym stopniu, transmitowane poprzez kryształ, a nie odbijane od jego powierzchni i rejestrowane.

Po odbiciu od kryształu wiązka promieniowania jest rejestrowana na filmie. Kasetę z filmem jest umieszczona w uchwycie pozwalającym na jego przesuwanie po łuku okręgu, na którym odbywa się detekcja promieniowania oraz na obrót filmu tak, by można było go ustawić pod żadanym kątem w stosunku do padającego na niego promienia. Rejestracja fotograficzna widma rentgenowskiego wymaga stosowania filmów o określonych parametrach. Pożądana jest mała ziarnistość filmu, stosunkowo wysoka czułość i małe tło własne. Film był fotometrowany i w ten sposób można było określić profil badanej linii emisyjnej, czy też krawędzi absorpcji. Jest to tradycyjny sposób odczytywania klisz rentgenowskich, przy którym występują określone błędy.

Kształt linii i krawędzi absorpcji był analizowany również za pomocą Quantimetu 720. Przyrząd ten pozwala na dokładną ilościową analizę obrazów. Jest przeznaczony przede wszystkim do badań powierz-



chniowych różnych materiałów, można go jednak wykorzystywać także do analizy stopnia zaczernienia filmów rentgenowskich.

Zastosowany Quantimet 720 był wyposażony w mikroskop optyczny powiększający do 1000 razy oraz epidiaskop, za pomocą których otrzymuje się obraz z kliszy fotograficznej. Obraz kliszy jest przetwarzany na impulsy elektryczne, które są rejestrowane, a potem analizowane za pomocą komputera. Dane z komputera są drukowane na dalekopisie. Układ pozwala na analizę zaczernienia filmu na 32 poziomach szarości, w granicach od bieli do czerni. Wydzielony obszar kliszy jest analizowany przez 720 linii scanningowych, przy czym każda z linii składa się z 900 niezależnych punktów pomiarowych.

Taki sposób otrzymywania linii widmowej pozwala uniknąć wszystkich błędów występujących w klasycznej metodzie fotometrowania filmu, która poszerza badane widmo. Przy zastosowaniu Quantimetu do analizy kliszy fotograficznej błędem są obarczone stosunki intensywnościowe w odpowiednich punktach krzywej eksperymentalnej, ale krzywa jest tylko bardzo nieznacznie rozmywana energetycznie.

Kryształ oraz film były umieszczone w komorze próżniowej, w której ciśnienie było obniżone do wartości rzędu  $10^{-3}$  mm Hg. Na wejściu do komory było umieszczone berylowe okienko o odpowiednio dużej średnicy (około 2 cm) i o grubości 0,025 mm. Zastosowanie komory próżniowej miało na celu zmniejszenie absorpcji i rozpraszania promieniowania w powietrzu. W zakresie długości fal, w którym prowadzone były eksperymenty (około 1,4 - 2,5 Å) na ogół nie wymaga się stosowania spektrometrów próżniowych. Prowadzenie pomiarów w próżni ma swoje korzystne strony. Niektóre z badanych linii emisyjnych są bardzo słabe pod względem intensywności. Czasy ekspozycji, konieczne aby zarejestrować taką linię (przy podanej wyżej wydajności lampy) wynoszą około 100 - 300 godzin. Ponieważ przy tego typu eksperymentach pożądane jest prowadzenie ekspozycji nieprzerwanie, powstają w związku z tym duże trudności techniczne, aby zapewnić tak długi okres pracy aparatury. Obniżenie ciśnienia do  $10^{-3}$  mm słupa Hg pozwala kilkakrotnie skrócić czas ekspozycji. Równoczesne zmniejszenie rozpraszania w powietrzu pozwala na eliminowanie zbędnego tła rejestrowanego na filmie.

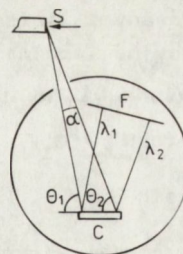
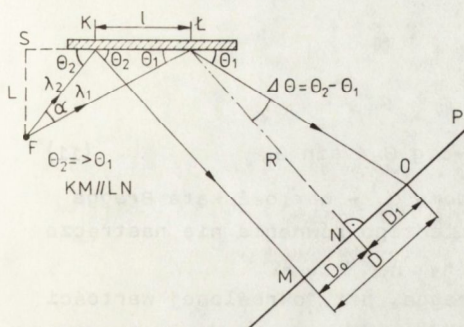
Odległości pomiędzy lampą a kryształem oraz pomiędzy kryształem a filmem można zmieniać w zależności od warunków eksperymentu. Odległości te mają oczywisty związek ze zdolnością rozdzielczą układu oraz z czasem trwania eksperymentu.

Ogólny schemat spektrometru oraz bieg promieni przedstawiają rysunki 11 i 12.

Rozbieżna o kąt  $\alpha$  wiązka promieni rentgenowskich, wychodząca z quasi-punktowego ogniska S, jest odbijana przez odpowiednio wybraną płaszczyzną sieciową (hkl) kryształu. Odbita "braggowsko" od kryształu wiązka promieni ma - w płaszczyźnie wyznaczonej przez promień pierwotny i normalną do odbijającej płaszczyzny krystalograficznej hkl - ciągły rozkład widmowy w zakresie długości fal  $\lambda_1 - \lambda_2$ . Wartość długości fali



Rys. 11. Zasada działania spektrometru  
 S - mikroogniskowa lampa rentgenowska, C - kryształ  
 analizator, F - film



Rys. 12. Geometria biegu promieni rentgenowskich w jednokrystalicznym spektrometrze. Źródłem promieniowania jest lampa mikroogniskowa

$\lambda_1$  i  $\lambda_2$  jest określona przez kąty Bragga skrajnych promieni oraz odległość międzypłaszczyznową płaszczyzny odbijającej  $d_{hkl}$ .

Celem eksperymentu jest wyznaczenie długości fali badanej linii emisyjnej lub krawędzi absorpcji o długości fali mieszczącej się w badanym zakresie długości fal  $\lambda_1 - \lambda_2$ . Istnieje wiele sposobów wyznaczenia długości fali takiej linii. Jak wspomniano, znając wartość kąta Bragga i odległość międzypłaszczyznową płaszczyzny odbijającej  $d_{hkl}$  można otrzymać z równania Bragga długość fali badanej linii. Wiąże się to z dokładnym określeniem kąta obrotu kryształu. W czasie samego pomiaru kryształ może pozostawać nieruchomy, istotne jest jednak dokładne określenie jego położenia w stosunku do promienia padającego. Odczytu kąta można dokonać z dużą dokładnością, ponieważ kryształ jest umieszczony na precyzyjnym stoliku pozwalającym na dokładne określenie jego położenia. Ale przy występującej tu geometrii promieni metoda taka wprowadza poważne błędy, spowodowane rozbieżnością wiązki padającej. Jedynie w przypadku bardzo cienkiej, równoległej wiązki padającej na kryształ można zastosować taki sposób pomiaru kąta. Wymaga to wprowadzenia układu wąskich szczelin kolimujących wiązkę na kształt pojedynczego promienia.

Wielu problemów związanych z kolimacją wiązki można uniknąć prowadząc pomiar w rozbieżnej wiązce i rejestrując badaną linię równocześnie z inną, referencyjną linią o znanej długości fali, leżącej w badanym przedziale długości fal. Pomiar długości fali odpowiadającej położeniu krawędzi absorpcji promieniowania rentgenowskiego można przeprowadzić w ten sam sposób [23].

Rozpatrzmy rysunek 12, dla uproszczenia zakładając, że długość fali  $\lambda_2$  odpowiada linii referencyjnej, a  $\lambda_1$  - badanej linii emisyjnej. Znając odległość  $L$  pomiędzy lampą (ogniskiem) a kryształem oraz odległość  $R$  pomiędzy kryształem a filmem, a także odległość  $D$  pomiędzy dwoma



rejestrwanymi liniami, jak również długość fali odpowiadającą linii referencyjnej, można wyznaczyć długość fali dla badanej linii emisyjnej.

Z rysunku 12 wynika, że

$$D_1 = R \operatorname{tg} \theta_2 - \theta_1 /$$

$$D_0 = \lambda \sin \theta_2$$

$$\lambda = L / \operatorname{ctg} \theta_1 - \operatorname{ctg} \theta_2 /$$

$$D_0 = L / \operatorname{ctg} \theta_1 - \operatorname{ctg} \theta_2 / \sin \theta_2$$

$$D = D_1 + D_0 = R \operatorname{tg} \theta_2 - \theta_1 / + L / \operatorname{ctg} \theta_1 - \operatorname{ctg} \theta_2 / \sin \theta_2 \quad (11)$$

Równanie zawiera tylko jedną niewiadomą  $\theta_1$  - wartość kąta Bragga dla linii o długości fali  $\lambda_1$ . Rozwiązanie tego równania nie następuje żadnych trudności.

Znając wartość kąta  $\theta_1$  z równania Bragga, przy określonej wartości odległości międzypłaszczyznowej płaszczyzny odbijającej  $d_{hkl}$  otrzymujemy długość fali dla badanej linii emisyjnej, czy też krawędzi absorpcji.

Taka metoda pomiaru długości fal badanej linii może być stosowana tylko w przypadkach, w których można - równocześnie z badaną linią - rejestrować na tym samym filmie referencyjną linię o znanej długości fali. Nie jest to ograniczenie bardzo poważne, ponieważ bardzo często takie linie mogą być rejestrowane.

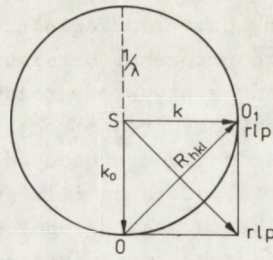
Ważna jest natomiast dokładna znajomość długości fali linii referencyjnej. Długości fal i energie dla linii widmowych wielu pierwiastków zebrane zostały przez Beardena [22].

W przedstawionej metodzie długość fali badanej linii emisyjnej jest więc określona w sposób względny w stosunku do długości fali linii referencyjnej, jak również wartość odległości międzypłaszczyznowej płaszczyzny odbijającej kryształu. Nie jest to wynik jakościowo inny niż otrzymywany w pomiarach przy wykorzystaniu innych spektrometrów. Wszystkie spektrometry krystaliczne pozwalają na określenie długości fali badanej linii jedynie w sposób względny. Bezwzględne pomiary można prowadzić jedynie używając spektrometrów siatkowych.

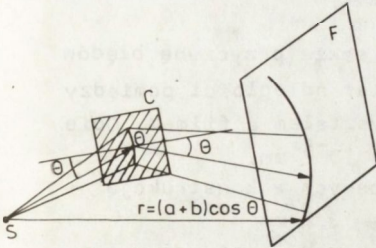
Zasadę działania prezentowanego spektrometru można przedstawić korzystając z konstrukcji Ewalda. Konstrukcja ta pozwala na geometryczną analizę dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego i znajdowanie - w ten sposób - promieni ugiętych. Pewne jej elementy można wykorzystać w omawianym przypadku.

Z punktu S wykreślamy wektor  $\vec{k}_0$  równoległy do promienia padającego o wartości  $d/\lambda$  (a jest dowolną stałą,  $\lambda$  długością fali padającego promieniowania). Koniec wektora  $\vec{k}_1$ , również o wartości  $d/\lambda$ , wyprowadzonego z punktu S, a równoległego do dowolnego promienia odbitego, będzie leżał na sferze o promieniu  $d/\lambda$  i środku w punkcie S. Tę sferę nazywa się sferą Ewalda. Punkt O, będący końcem wektora  $\vec{k}_0$ , stanowi





Rys. 13. Konstrukcja Ewalda



Rys. 14. Obraz wiązki ugiętej rejestrowanej na filmie

początek układu sieci odwrotnej kryształu. Gdy punkt  $O_1$  leży także na sferze Ewalda, to wektor  $\vec{OO}_1$  równy jest  $\vec{k}_0 - \vec{k}_1$ . Aby mogła powstać wiązka odbita konieczne jest, aby punkt  $O_1$  znajdował się w położeniu węzła sieci odwrotnej kryształu. Warunkiem powstawania promieni ugiętych jest położenie węzłów sieci odwrotnej kryształu na sferze Ewalda. Kierunek tych promieni określają wektory łączące środek sfery z węzłami na jej powierzchni.

Z warunków dyfrakcji wynika, że w przypadku punktowego ogniska lampy, kiedy wychodzi z niego rozbieżna w kącie bryłowym  $\Omega$  wiązka monochromatycznego promieniowania, promieniowanie ugięte jest rejestrowane jako linia o określonej krzywiznie.

Gdy płaszczyzna filmu, w której jest rejestrowana dyfrakcja, jest prostopadła do wiązki ugiętej, to promień krzywizny linii spełniającej warunek Bragga dla rozbieżnej wiązki jest określony jako:

$$\vec{r} = \vec{j}_0 \vec{k}_0 \cos\theta + \vec{j}_1 \vec{k}_1 \cos\theta \quad (12)$$

gdzie  $\vec{j}_0$  i  $\vec{j}_1$  są wektorami jednostkowymi związanymi z warunkami eksperymentu,  $\vec{j}_0$  z odległością ognisko - kryształ, a oraz  $\vec{j}_1$  z odległością kryształ - film, b.

Promień krzywizny rejestrowanej linii wynosi wtedy

$$r = (a + b) \cos\theta \quad (13)$$

Innym zagadnieniem, na które należy zwrócić uwagę, jest dokładność pomiarów przeprowadzonych w takim układzie. W przedstawionym eksperymencie występuje wiele elementów mających wpływ na dokładność pomiarów. Intensywności linii badanej i referencyjnej znacznie się, na ogół od siebie różnią. W przypadku, gdy jedna z linii jest już prześwietlona, a intensywność drugiej jest jeszcze niewielka, problemem staje się



dokładny pomiar odległości pomiędzy nimi. Trudno jest precyzyjnie określić położenie maksimum zaczernienia takiej prześwietlonej linii. Stosować należy wtedy różne czasy ekspozycji dla obu linii.

W przypadku rejestracji dwóch rozbieżnych promieni równocześnie, nie jest możliwe prostopadłe ustawienie filmu do nich obu. Obydwa promienie padają na film pod różnymi kątami. Chociaż różnica wartości obydwu kątów jest na ogół niewielka, jest to jednak czynnik mający wpływ na dokładność eksperymentu. Również odbicie obydwu promieni następuje z różnych miejsc kryształu.

W przypadku niedoskonałych kryształów jest to także przyczyną błędów pomiarowych. Ważną sprawą jest precyzyjny pomiar odległości pomiędzy ogniskiem lampy a kryształem oraz pomiędzy kryształem a filmem. Obie te wielkości można wyznaczyć z dokładnością do  $10^{-1}$  mm.

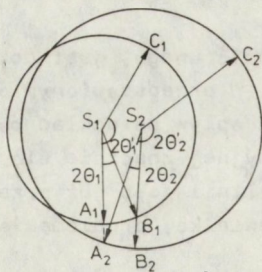
Należy także rozpatrzyć wpływ efektów związanych z konstrukcją spektrometru na badane widmo.

W tradycyjnych spektrometrach rentgenowskich jedno- i dwukrystalicznych wiązka promieniowania wychodząca z lampy rentgenowskiej o normalnym ognisku jest formowana przez układy szczelin w pojedynczy promień padający na kryształ. Powstaje w związku z tym wiele błędów powodowanych np. efektami interferencyjnymi promieniowania na szczelinach, co wywołuje wyraźne poszerzenie aparaturowe badanego widma.

W zastosowanym układzie pomiarowym, przy użyciu mikroogniskowej lampy rentgenowskiej, to źródło błędów jest całkowicie eliminowane. Pomiar odbywa się w rozbieżnej wiązce, bez stosowania szczelin kolimujących. Poszerzenie układu następuje tu z innych przyczyn, a mianowicie z zachowania się ogniska na anodzie lampy. Efektywna wielkość ogniska była mierzona i jej wartość wynosi około  $20 \mu\text{m}$ , przy dobraniu parametrów układu zapewniających najlepsze zogniskowanie wiązki elektronów. Należy tu zwrócić uwagę na odpowiedni kształt włókna katody lampy, jego położenie w stosunku do diafragmy, jak również dobór odpowiedniego napięcia ogniskowania. Określona wielkość ogniska powoduje, że wychodzące z różnych jego punktów promienie rentgenowskie mogą padać w to samo miejsce kryształu analizatora. W związku z tym, w tym samym miejscu kryształu odbijają się promienie o długościach fali nieznacznie różniących się.

Przedstawia to rysunek 15.

Efekt ten ujawni się jako rozbieżność horyzontalna wiązki promieniowania.



Rys. 15. Konstrukcja Ewalda dla przypadku, gdy promienie rentgenowskie wychodzą z różnych punktów ogniska lampy



Z dwóch różnych punktów ogniska lampy  $S_1$  i  $S_2$  padają promienie rentgenowskie o długościach fali niewiele różniących się. Dlatego promienie sfer Ewalda różnią się nieznacznie pomiędzy sobą, a środki ich są przesunięte względem siebie o odcinek, którego długość równa jest odległości pomiędzy punktami  $S_1$  i  $S_2$ . Przy małych kątach padania (kąt  $2\theta$  pomiędzy promieniem padającym i ugiętym jest wtedy mały) różnica w położeniu promieni odbitych  $B_1B_2$  jest trudna do zmierzenia. Przy dużych kątach różnica  $C_1C_2$  jest znacznie większa i łatwa do zmierzenia z dużą dokładnością. Efekt ten odpowiada przedstawionej na rysunku 9 zależności dyspersji spektrometru od kąta padania. Tutaj jest uwzględniony jeszcze czynnik związany z wielkością ogniska.

Rysunek 15 ilustruje zasadę działania spektrometru jednokrystalicznego, współdziałającego z lampą mikroogniskową.

Efektywna wielkość ogniska lampy, jak wspomniano, wynosi około 20  $\mu\text{m}$ . Typowa odległość ogniska od kryształu jest równa 350 mm, a odległość kryształu - i filmu - 210 mm. Rozpatrując krańcowy przypadek promieni padających na kryształ, a wychodzących z dwóch różnych punktów ogniska odległych od siebie o 20  $\mu\text{m}$ , można stwierdzić, że kąt jaki tworzą ze sobą te promienie, uwzględniając duże odległości ognisko - kryształ i kryształ - film, jest bardzo mały.

Oceniając na tej podstawie rozmycie aparaturowe związane z rozbieżnością poziomą wiązki, można stwierdzić oczywistą zależność rozbieżności od wielkości ogniska. I tak w przypadku badania widma emisyjnego  $\text{CuK}\beta_{2,5}$ , gdy kryształem analizującym był krzem z płaszczyzną odbijającą (535), poszerzenie aparaturowe ze względu na rozbieżność horyzontalną wiązki dla ogniska o wielkości 20  $\mu\text{m}$  wynosi około 0,18 eV, a przykładowo dla ogniska o wielkości 100  $\mu\text{m}$  odpowiednio 0,91 eV. W przypadku małych kątów padania, kiedy płaszczyzna (111) krzemu i dyspersja układu jest mała, poszerzenia te wynoszą odpowiednio 3,61 eV dla ogniska o wielkości 20  $\mu\text{m}$  oraz 17,6 eV dla ogniska 100  $\mu\text{m}$ .

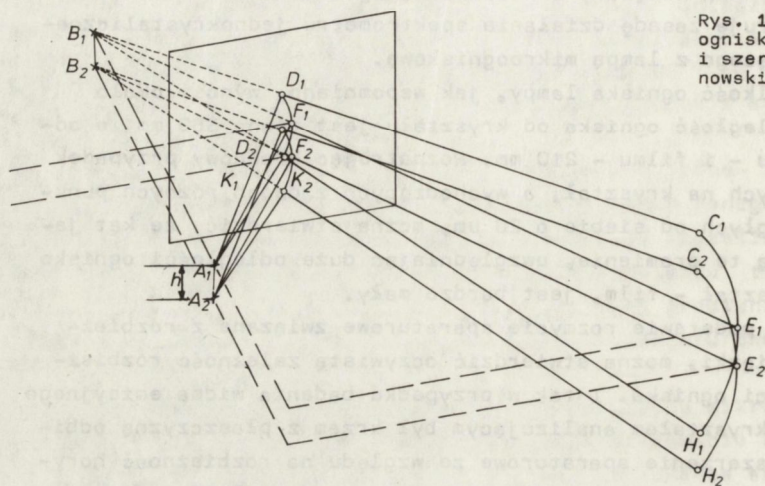
W przypadku badania widma  $\text{NiK}\beta_{2,5}$  wartości te są podobne. Przy dużej dyspersji układu (płaszczyzna odbijająca (711) krzemu) poszerzenie aparaturowe wynosi około 0,16 eV dla ogniska 20  $\mu\text{m}$  oraz około 0,78 eV dla ogniska 100  $\mu\text{m}$ . Podobnie jak dla widma miedzi, dla układu z małą dyspersją (płaszczyzna odbijająca (111) krzemu) wartości te wynoszą: 3,11 eV dla ogniska 20  $\mu\text{m}$  oraz 15,5 eV dla ogniska 100  $\mu\text{m}$ . Te nieznacznie lepsze wyniki otrzymywane dla niklu wynikają z faktu, że rejestracja badanego widma odbywa się przy trochę większym kącie Bragga w porównaniu z miedzią (dla Cu kąt wynosi  $77^{\circ}30'$ , a dla Ni  $78^{\circ}10'$ ). W przypadku badania widm absorpcyjnych (podstawowej krawędzi absorpcji) wartości poszerzenia aparaturowego nie ulegają zmianie.

Rachunki te pozwalają stwierdzić, że w takim układzie pomiarowym można otrzymać zadowalające wyniki. Poszerzenie instrumentalne rzędu



0,2 eV jest nie większe, niż dla większości spektrometrów dwukrystalicznych, przy stosowaniu układu szczelin i lampy z normalnym ognikiem. Na przykład Garg i inni [23] podają wartość poszerzenia aparaturowego 0,4 eV, a w innych pracach wartość ta jest jeszcze większa.

Określona wielkość ogniska ma także swój wpływ na rozbieżność pionową układu pomiarowego. Czynniki ten odgrywa na ogół znacznie mniejszą rolę przy pomiarach spektroskopowych. W przypadku przedstawionego spektrometru sytuacja jest podobna. Rysunek 16 przedstawia wpływ dyfrakcyjny wysokości ogniska lampy na kształt i szerokość linii rentgenowskiej ( $h$  - wysokość ogniska)



Rys. 16. Wpływ wysokości ogniska lampy na kształt i szerokość linii rentgenowskiej ( $h$  - wysokość ogniska)

Monochromatyczna wiązka promieniowania, wychodząca z punktu  $A_1$  ogniska lampy, jest odbijana przez kryształ wzdłuż pewnego łuku. Odbita wiązka leży na bocznej powierzchni stożka mającego swój wierzchołek w punkcie  $B_1$ . Gdy film jest umieszczony prostopadle do osi stożka promieniowania, powstająca na nim linia  $C_1E_1H_1$  ma promień krzywizny określony wzorem

$$\rho = (l + a) \cos \theta \quad (14)$$

gdzie  $l$  - odległość  $E_1F_1$  tzn. kryształ - film,  $a$  - odległość kryształu od ogniska lampy.

Gdy ognisko ma skończoną wysokość  $h$  w kierunku równoległym do osi obrotu kryształu, to obie rejestrowane na filmie linie  $C_1E_1H_1$  i  $C_2E_2H_2$ , odpowiadające promieniom wychodzącym z krańcowych punktów ogniska, będą przesunięte w stosunku do siebie o pewną wartość  $b$ , którą Sandstrom [5] określa:

$$b = \frac{h^2}{8(l + a) \cos \theta} \quad (15)$$



W warunkach prowadzonego tu eksperymentu wartość ta wynosi około  $10^{-7}$  mm, co odpowiada energii rzędu  $10^{-7}$  eV. Tak więc rozbieżność pionowa układu jest nieporównywalnie mniejsza od rozbieżności poziomej i odgrywa znikomą rolę w rozmyciu aparaturowym.

Przedstawione wartości poszerzenia aparaturowego odnoszą się do pomiarów widm CuK  $\beta_{2,5}$  i NiK  $\beta_{2,5}$ .

W eksperymentach, w których były badane widma innych metali z grupy metali przejściowych, przy odpowiednio dużych kątach dyfrakcji ( $\theta \sim 70 - 80^\circ$ ) wyniki są oczywiście analogiczne.

Podczas pomiaru występują także inne czynniki mające wpływ na zachowanie się ogniska na anodzie lampy. Należy tu uwzględnić mechaniczne drgania lampy względem kryształu, jak również ruch ogniska elektrownego po anodzie związany np. z wyginaniem się włókna katody. Efektów tych należy unikać stosując odpowiednią konstrukcję źródła promieniowania, gdyż błędy z nimi związane mogłyby mieć decydujące znaczenie przy pomiarach widm rentgenowskich. Przesunięcie się w czasie pomiaru ogniska o odległość rzędu 0,1- 0,2 mm powoduje błąd w odczycie energii, który wynosi około 2 eV. Taki błąd całkowicie zmienia badane widmo. Z tego też powodu nie jest możliwe zastosowanie lampy rentgenowskiej z normalnym ogniskiem.

Przedstawiony spektrometr współpracujący z mikroogniskową lampą rentgenowską ma wiele zastosowań. Ze względu na swoją prostą konstrukcję i zasadę działania może być używany w wielu różnych eksperymentach.

Pozwala na badania zmian zachodzących w widmach emisyjnych i absorpcyjnych materiałów w funkcji wielu czynników, np. w funkcji składu dla roztworów stałych i stopów, w funkcji temperatury, ciśnienia, w zależności od zmian otoczenia danego pierwiastka w różnych związkach chemicznych.

W przypadku widm emisyjnych warunkiem badania danego pierwiastka czy związku chemicznego jest jego dobre przewodnictwo elektryczne, zapewniające przepływ prądu anodowego w obwodzie lampy. W przypadku materiałów półprzewodnikowych lub izolatorów, należy pokryć je cienką warstwą metalu zapewniającą wymagane przewodnictwo elektryczne. W procesie badania widm absorpcyjnych jedynym ograniczeniem jest otrzymanie absorbenta o odpowiedniej grubości, wymaganej w danym eksperymencie.

Przedstawiony układ pomiarowy może być stosowany również w innych dziedzinach badań niż spektrometria rentgenowska. Pozwala na wykonanie topografii powierzchni kryształów.

Nożliwa jest obserwacja niedoskonałości powierzchni kryształów i warstw epitaksjalnych, takich jak: mozaika, zrosty, zbliźniaczenia, dyslokacje, metodą analogiczną do znanej metody Schulza. Może być również stosowany do badań niedoskonałości II rodzaju, takich jak: naprężenia, wpływ drgań cieplnych kryształu na poszerzenie linii dyfrakcyjnej itp.



Dzięki zastosowaniu mikroogniskowej lampy rentgenowskiej prosty układ spektrometru pozwala, ze względu na wysoką zdolność rozdzielczą, na prowadzenie wielu interesujących badań. Możliwe są dalsze modyfikacje układu, np. detekcje promieniowania za pomocą liczników, w zależności od potrzeb eksperymentalnych.

W obecnej chwili należy dążyć do większej wydajności lampy rentgenowskiej przy zachowaniu małego (około 20  $\mu\text{m}$ ) ogniska, co pozwoli na postęp w badaniach.

Opisana metoda pomiaru rentgenowskich widm emisyjnych i absorpcyjnych jest opatentowana w Urzędzie Patentowym PRL (24).

Praca była wykonana w ramach Funduszu Prac Badawczych i Rozwojowych - Ministerstwa Hutnictwa i Przemysłu Maszynowego.

(tekst dostarczono 1987.07.08)



## Literatura

1. Mahan G.D.: Solid State Phys., 29,75,1974
2. Siegbahn M.: The spectroscopy of X - rays, Oxford Univ. Press, London 1925
3. Siegbahn M.: Spektroskopie der Röntgenstrahlen, Springer Verlag, Berlin 1931
4. Campton A., Allison S.K.: X-ray in theory and experiment, D. Van Nostrand Company Inc. New York 1935
5. Sandström A.E.: Experimental method of X-ray spectroscopy, Handbuch der Physik, vol 30, Springer - Verlag, Berlin 1957
6. Thomsen J.S.: X-ray spectroscopy, ed L. Azoroff, Mc Graw-Hill Co 1974
7. Cauchois S., Bonnelle C.: Atomic Inner Shell Processes vol II, ed. B. Crosemann, New-York, Academic Press 1975
8. Bragg W.H., Bragg W.L.: X-ray and crystal structure, ed. G. Bell and sons, London 1915
9. Cork J.M.: Phys. Rev. 25, 106, 1925
10. Seeman H.: Ann. Physique 39, 479, 1916
11. Ehrenberg W., Mark H.: Z. Physik 42, 807, 1927
12. Sander W.C.: J. Appl. Phys. 37, 1495, 1966
13. Porteus J.O.: J. Appl. Phys. 33, 700, 1961
14. Batterman B.W., Cole H.: Rev. Mod. Phys. 36, 681, 1964.
15. Bearden J.A., Marzolf J.G., Thomsen J.S.: Acta Cryst. A24, 295, 1968
16. Allison S.K.: Phys. Rev. 38, 203, 1931
17. Guinier A.: Theorie et technique de la Radiocristallographie, Paris, Dunod, 1956
18. Hrdy J.: Czech. J. Phys. B 18, 532, 1968
19. Backovsky J., Hrdy J., Novakova R.: Czech. J. Phys. B 19, 12, 1969
20. Guinier A., Dewan C.R.: Acad. Sci. 212, 682, 1943
21. Auleytner J.: Rentgenowskie metody badania mozaiki i dyslokacji w kryształach, PWN, Warszawa 1964
22. Bearden Y.A.: Rev. Mod. Phys. 39, 78, 1967
23. Badzian A., Kłokocki A.: Phys stat. sol. 96, 529, 1979
24. Garg K.B., Heinonen M., Leivo J.: J. Phys. F. Met. Phys. 12, 1547, 1982
25. Badzian A., Kłokocki A.: Patent nr 117972 Wiad. Urz. Pat. 9/84



## SPIS TREŚCI

1. Wstęp .....	4
2. Precyzyjna spektroskopia rentgenowska .....	7
2.1. Krystaliczne spektrometry rentgenowskie .....	8
2.1.1. Jednokrystaliczne spektrometry z płaskim kryształem ..	8
2.1.2. Spektrometry dwukrystaliczne .....	12
2.1.3. Spektrometry z wygiętym kryształem .....	14
2.2. Spektroskopowe pomiary długości fali promieniowania ren- tgenowskiego .....	15
2.3. Dyspersja i zdolność rozdzielcza spektrometrów .....	17
2.4. Podsumowanie .....	20
3. Jednokrystaliczny spektrometr z płaskim kryształem współpra- cujący z mikroogniskową lampą rentgenowską .....	21
Literatura .....	35





