

Экспериментальные станции КИСИ

Я.В.Зубавичус, Э.Х.Мухамеджанов, Р.А.Сенин

Использование рентгеновского излучения позволяет неразрушающим образом определять целый спектр функционально-значимых свойств современных высокотехнологичных материалов — от химического состава до тонких деталей электронного строения. Рентгеновские методы диагностики многообразны и универсальны: они могут эффективно применяться для решения многих задач, столь различных, как промышленный и экологический контроль, с одной стороны, и фундаментальные проблемы физики твердого тела и разработка материалов с заданными свойствами — с другой. В научных, образовательных, медицинских и промышленных организациях эти методы получили достаточно широкое распространение благодаря доступности и надежности оборудования на основе рентгеновских трубок. Но современный уровень рентгеновских исследований определяется в первую очередь применением мегаустановок, вырабатывающих уникальное по своим характеристикам излучение, — синхротронных источников [1].

В настоящий момент общее число ускорительных комплексов, используемых в качестве источников синхротронного излучения для проведения научных исследований, приближается к 70 [2]. В России действуют два синхротронных центра: Сибир-



Ян Витаутасович Зубавичус, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией структурных исследований некристаллических материалов НБИКС-Центра. Занимается развитием методов структурной диагностики веществ в неупорядоченном и наноструктурированном состоянии на базе совместного использования методов спектроскопии и рассеяния синхротронного излучения.



Энвер Хамзяевич Мухамеджанов, доктор физико-математических наук, заместитель директора Института синхротронно-нейтронных исследований того же центра. Работы связаны с развитием методов структурной диагностики материалов с использованием синхротронного излучения.



Роман Алексеевич Сенин, кандидат физико-математических наук, исполняющий обязанности начальника отдела синхротронных исследований того же центра. Область научных интересов — рентгеновские изображения, микротомография, рентгеновская оптика, фазовые методы формирования контраста, математическая обработка изображений, автоматизация эксперимента.

ский центр синхротронного и терагерцового излучения на базе Института ядерной физики им.Г.И.Будкера СО РАН (Новосибирск) [3] и Курчатовский центр синхротронного излучения (КИСИ) в НИЦ «Курчатовский институт» (Москва) [4]. Сейчас на Курчатовском источнике работает более полутора десятков разнопрофильных исследовательских установок, которых по сложившейся традиции принято на-

зывать станциями. Ведется активное проектирование и строительство новых станций*.

Станция по имени Фаза

Все станции обладают своей спецификой, определяемой кругом решаемых с их помощью задач, однако принципы работы многих рентгенооптических элементов сходны. Рассмотрим для примера конструкцию и основные компоненты экспериментальной синхротронной станции фазочувствительных дифракционных методов «Фаза», введенной в эксплуатацию в 2013 г.

Станция «Фаза» расположена в обновленной части экспериментального зала, на канале вывода излучения из поворотного магнита большого накопительного кольца. Оборудование станции размещается в двух защитных домиках — «хатчах», которые обеспечивают радиационно-безопасные условия работы в экспериментальном зале. Управление аппаратурой полностью автоматизировано. Полная длина канала станции от точки излучения в поворотном магните накопительного кольца до места размещения образца составляет 36 м (по мировым меркам это далеко не рекорд).

Оптическая схема станции (рис.1) включает в себя первичное вертикально-коллимирующее зеркало, первичные щели, двухкристальный монохроматор с сагиттальным изгибом второго кристалла, вторичное вертикально-фокусирующее зеркало и вторичные щели.

Синхротронное излучение (СИ) по каналу вывода поступает из поворотного магнита на водоохлаждаемое первичное зеркало (рис.2), представляющее собой узкую пластину из монокристаллического кремния с напы-

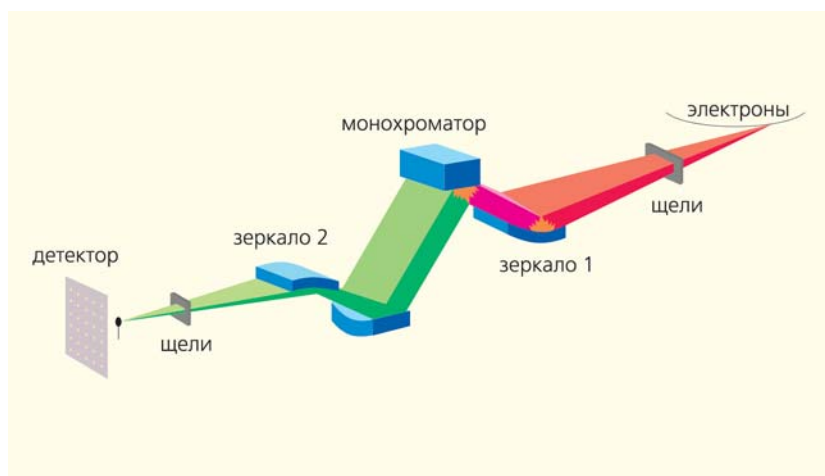


Рис.1. Рентгенооптическая схема станции «Фаза».

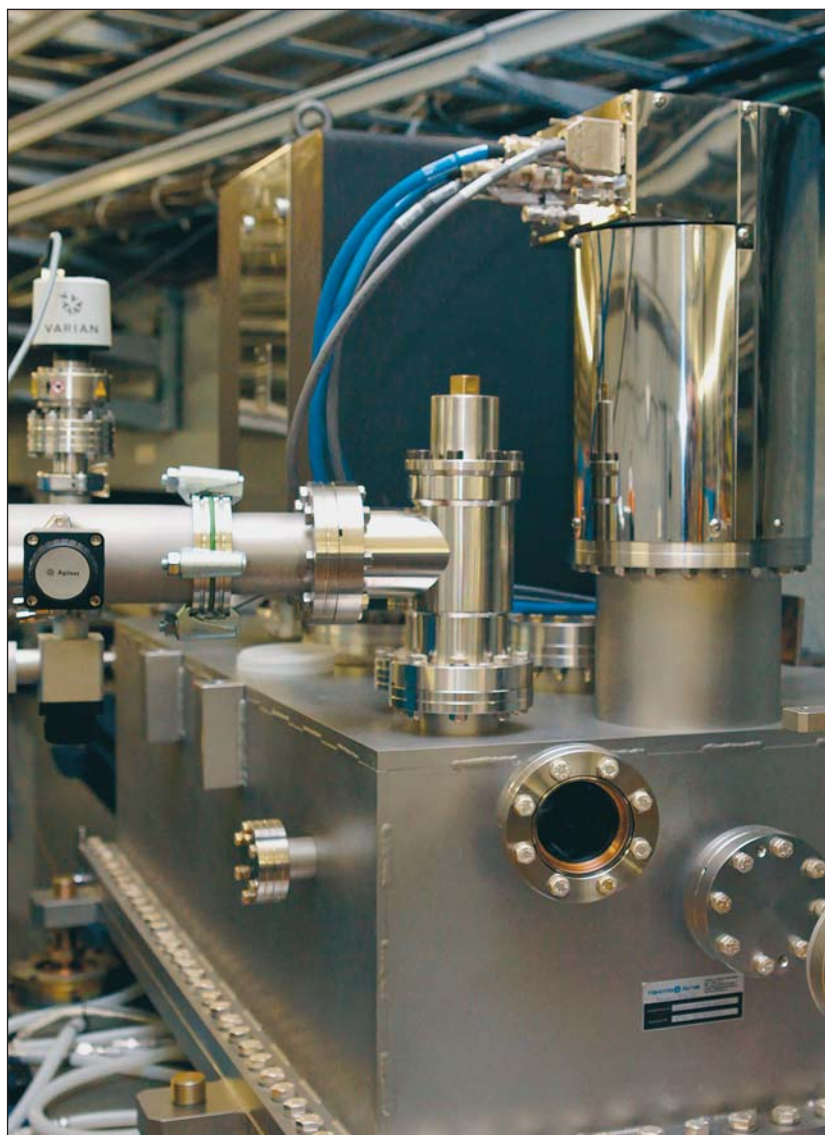


Рис.2. Коллимирующее зеркало станции «Фаза» в тоннеле ускорителя.

* Подробнее об этом см. статью М.В.Ковальчука, В.В.Квардакова и В.Н.Корчугова «КИСИ вчера, сегодня, завтра» в этом номере журнала.

ленными слоями платины и родия. Длина активной области зеркала составляет 560 мм, причем среднеквадратичная шероховатость поверхности не превышает 2.5 \AA . Зеркало располагается по отношению к пучку таким образом, что «белый» пучок СИ падает на него под скользящим углом $2-3$ мрад, при этом большая часть пучка, с длиной волны, не превышающей определенную коротковолновую границу, испытывает полное внешнее отражение. Цилиндрический изгиб зеркала в меридиональном направлении (параллельно пучку) позволяет трансформировать расходящийся в вертикальной плоскости пучок в плоскопараллельный.

Отраженный от первичного коллимирующего зеркала пучок СИ попадает на двухкристальный монохроматор, обеспечивающий выделение из «белого» спектра СИ излучения с фиксированной длиной волны в широком диапазоне энергий —

3.5 до 40 кэВ, в зависимости от угла Брэгга. С помощью второго кристалла, изогнутого в сагитальном направлении (перпендикулярно пучку), реализуется фокусировка монохроматического излучения в горизонтальной плоскости.

Монохроматическая волна попадает на вторичное эллиптически изогнутое зеркало, фокусирующее пучок СИ в вертикальной плоскости. Радиусы изгибов вторичного зеркала и второго кристалла монохроматора подобраны таким образом, чтобы «собрать» рентгеновский пучок в обеих плоскостях в одной точке — на исследуемом образце. Двойная фокусировка позволяет повысить плотность потока излучения в месте размещения образца более чем на порядок.

Исследуемый образец располагается на большом (весом 1.5 т) многокружном гониометре (рис.3), способном нести дополнительные устройства (печи, криостаты, магниты, камеры высокого давления и др.), что необходимо для контролируемого создания особых термодинамических условий на образце в ходе рентгеновского исследования. Все шесть осей гониометра пересекаются строго в одной точке — в месте расположения образца, что позволяет прецизионно задавать его угловую ориентацию в пространстве с точностью до десятых долей угловой секунды и линейную — до долей микрометра.

Задача этой станции — зарегистрировать с высокой точностью картину дифракции рентгеновских лучей от объекта. Название «Фаза» подчеркивает, что здесь приоритет отдается фазовым эффектам при рассеянии. Для анализа углового распределения излучения, упруго рассеянного образцом, используются современные энерго-дисперсионные и двумерные позиционно-чувствительные детекторы.

Станция может функционировать в нескольких режимах в зависимости от расположения ее рентгенооптических элементов и характера решаемых задач. Один из режимов обеспечивает максимальную яркость синхротронного пучка на образце, другой — оптимальное угловое разрешение дифракционного эксперимента с некоторыми неизбежными потерями интенсивности.

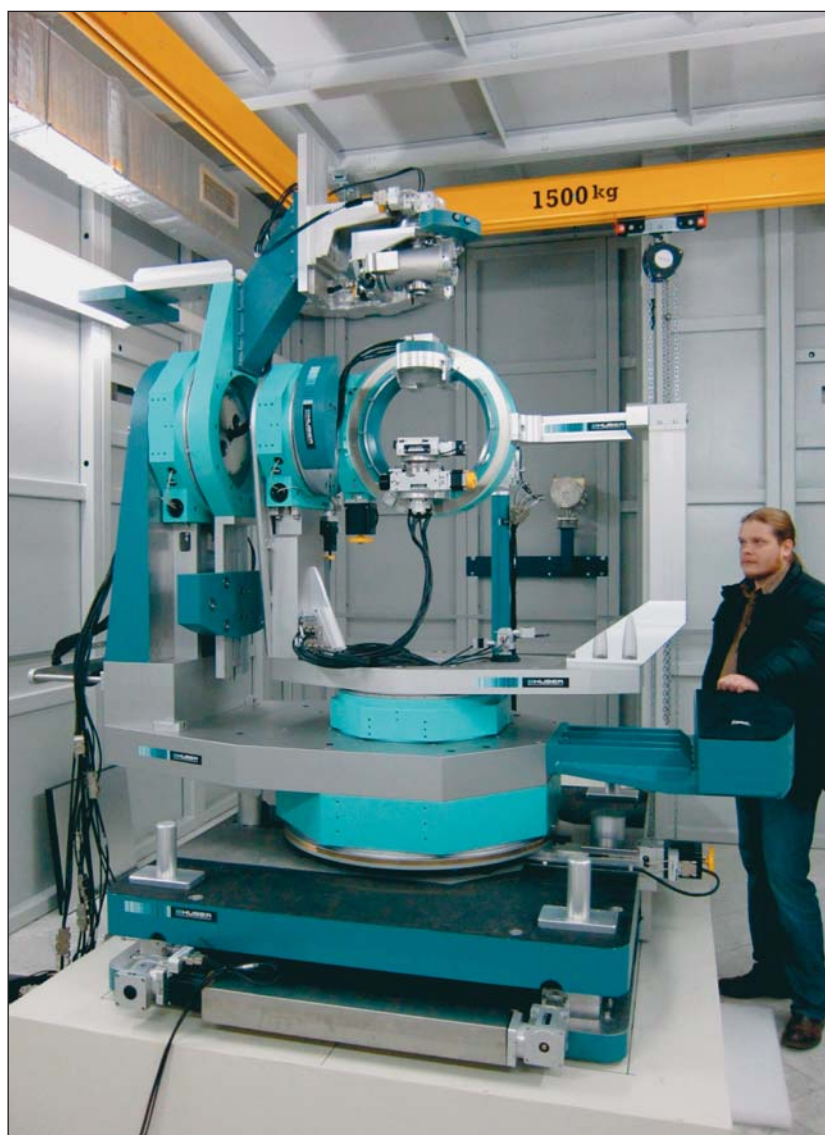


Рис.3. Многокружный гониометр производства фирмы Huber на станции «Фаза».

Что и как изучают

Если говорить в целом, на станциях Курчатовского центра синхротронного излучения реализованы все самые востребованные методики рентгеновской диагностики (рис.4), которые удобно разбить на три крупные группы: методы дифракции и рассеяния, рентгеноспектральные методы и методы прямой визуализации. Первая группа методов предусматривает регистрацию картины рассеяния излучения объектом, т.е. оперирует изображениями в обратном пространстве. Она наиболее многочисленна и включает такие направления, как белковая кристаллография, рентгеноструктурный анализ монокристаллов низкомолекулярных соединений, порошковая дифрактометрия, рефлектометрия, диффузное рассеяние, малоугловое рассеяние. Получаемая здесь информация — атомная структура кристаллического объекта, ориентация кристаллитов в поликристаллических образцах или распределение глобул высокомолекулярных соединений по размерам. На нескольких станциях Курчатовского источника (в частности, на описанной выше станции «Фаза») представлены новые, наиболее современные фазочувствительные дифракционные методы: стоячие рентгеновские волны (СРВ), многоволновая дифракция, картографирование обратного пространства, резонансная дифракция, рентгеноакустика. С их помощью удастся определять позиции внедренных атомов в кристаллической решетке, структурные характеристики нанослоев и интерфейсов, тонкие детали кристаллической и электронной структуры кристаллов. На станции «Ленгмюр» реализуются эксперименты по рассеянию рентгеновского излучения на планарных биоорганических структурах, формирующихся на границе раздела вода—воздух в геометрии скользящего падения. Благодаря им мы можем изучать

Станции КИСИ: методы и объекты

Большое кольцо:

Ленгмюр: дифракция и рассеяние в скользящей геометрии, стоячие рентгеновские волны (ленгмюровские пленки, слоистые наносистемы на поверхности жидкости)
 ДИКСИ: дифракционное кино — скоростная дифрактометрия (биологические объекты)
 СТМ: структурное материаловедение — малоугловое рассеяние, дифрактометрия и спектроскопия EXAFS
 PCA: рентгеноструктурный анализ (кристаллы и порошки)
 РТ-МТ: рентгеновская топография и микротомография
 ФАЗА: фазочувствительные дифракционные методы, плосковолновая дифракция
 НаноФАБ: дифракция в условиях высокого вакуума
 Медиана: получение изображений с применением фазового контраста (био- и наноматериалы)
 Белок: белковая кристаллография и порошковая дифракция
 РКФМ: рентгеновская кристаллография и материаловедение — дифракция
 Оптическая диагностика синхротронного пучка: диагностика режимов работы ускорителя
 Рефра: рефракционная оптика, EXAFS-спектроскопия
 EXAFS-D: EXAFS-спектроскопия с пространственной дисперсией.
 LIGA: глубокая рентгеновская литография
 НаноФЭС: фотоэлектронная спектроскопия с высоким пространственным и энергетическим разрешением
 ПРО: прецизионная рентгеновская оптика — дифракция высокого разрешения, топография, рефлектометрия, стоячие рентгеновские волны.

Малое кольцо

ФЭС: фотоэлектронная спектроскопия (твердотельные объекты)
 СПЕКТР: оптическая спектроскопия (полупроводники и диэлектрики)
 ЛОКУС: люминесценция и оптические исследования

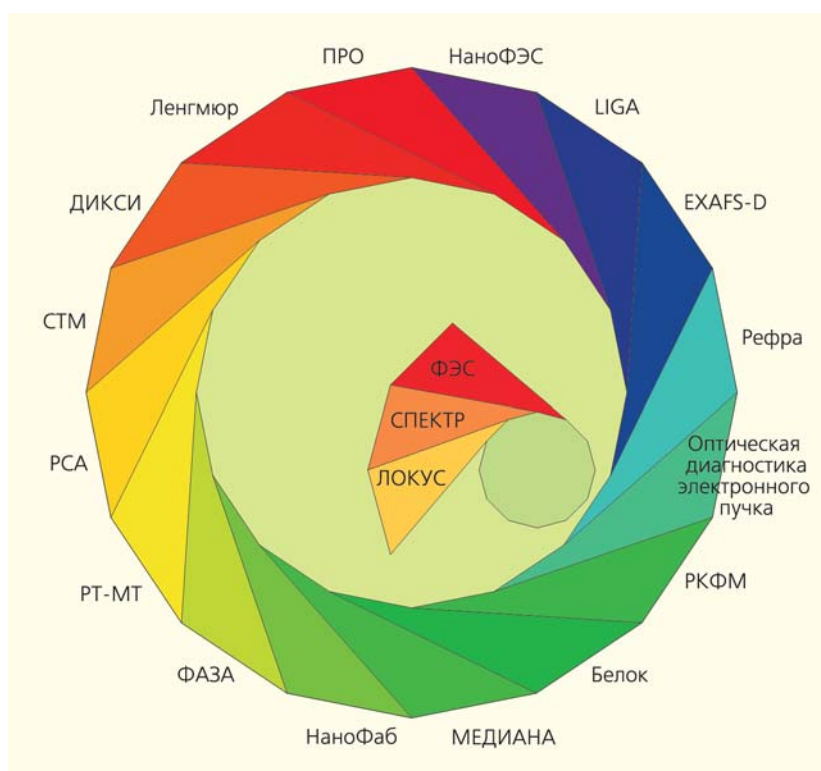


Рис.4. Схема размещения экспериментальных станций на КИСИ.

структуру белково-липидных пленок на поверхности жидкой субфазы, т.е. получать уникальную информацию о структурной организации и композиционном составе моделей клеточных мембран в физиологических условиях и при патологическом воздействии на клетку. Вторая группа — рентгеноспектральные методы — имеет дело с энергетическим распределением вторичного излучения (электронов, флуоресценции), порожденным первичным пучком синхротронного излучения. Из них в Курчатовском центре реализованы рентгеновская спектроскопия тонкой структуры в окрестности края поглощения EXAFS/XANES, а также элементный рентгенофлуоресцентный анализ. Эти методы способны с высокой степенью локальности определять химический состав образцов. Визуализационные методики дают непосредственное изображение объекта в реальном пространстве, основываясь на его поглощающей, преломляющей либо отражающей способности. Они представлены рентгеновской дифракционной топографией, микрофотографией, фазово-контрастной интроскопией.

Прикладные исследования ведутся по двум основным направлениям: во-первых, структурная диагностика функциональных материалов (сверхпроводников [5], катализаторов [6], материалов ядерного топливного цикла [7, 8] и многих других), а также объектов живой и неживой природы (тканей живых организмов [9], фрагментов окаменелостей, минералов [10] и др.). Во-вторых, в отдельное направление можно выделить изучение структуры белковых кристаллов (рис.5) [11] и упорядоченных биоорганических наноструктур [12, 13]. Огромное внимание уделяется развитию инструментальной базы исследований, реализации новых методов, а также алгоритмам совместного использования разнородных методов для повышения эффективности и информативности рентгеновской диагностики. Исследования ведутся круглосуточно в режиме «фабрики научных данных» по заявкам пользователей как из других подразделений Курчатовского НБИКС-центра и НИЦ «Курчатовский институт», так и из внешних организаций. География организаций-пользователей постоянно расширяется.

Чтобы стало яснее, какого рода информацию удастся получить на станциях КИСИ, приведем лишь два примера комплексной структурной диагностики современных функциональных материалов, проводимой с одновременным использованием возможностей нескольких станций.

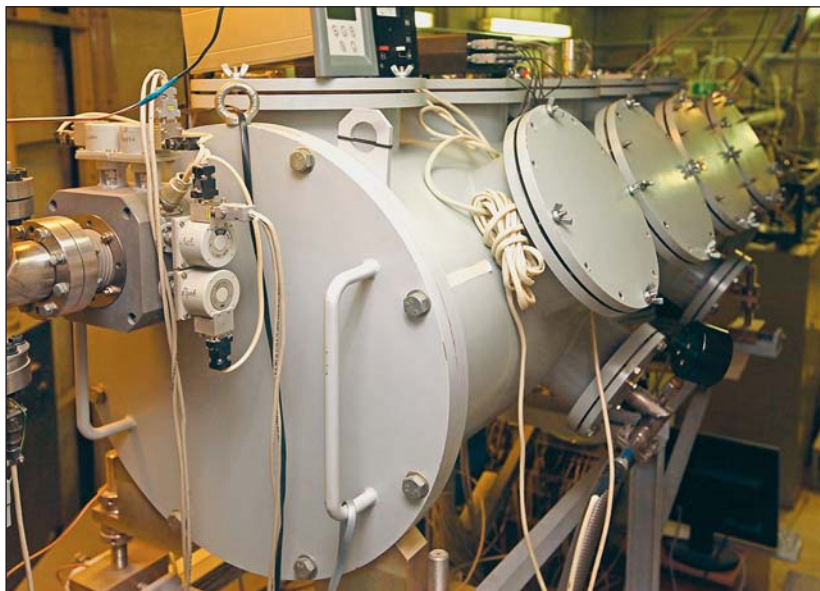


Рис.5. Вакуумная камера фокусирующего зеркала станции «Белок».

Начинка «сверхпровода»

Первый пример касается диагностики технических изделий из сверхпроводников. Сверхпроводящие материалы активно используются сегодня для изготовления источников сильных и сверхсильных магнитных полей в рамках крупных международных проектов, таких как создание экспериментального термоядерного реактора ИТЭР и тяжело-ионных ускорителей FAIR и НИКА, модернизации Большого адронного коллайдера. Всё большие объемы сверхпроводящих токоносителей требуются для производства сильнополюсных МРТ-томографов для медицины.

В России под организационным руководством НИЦ «Курчатовский институт» была разработана и внедрена в производство на Чепецком механическом заводе (г.Глазов) уникальная технология изготовления сверхпроводящих кабелей на базе низкотемпературных сверхпроводящих материалов Nb_3Sn и $NbTi$ [14].

Мы исследовали тонкий поперечный срез композитного сверхпроводящего провода на основе низкотемпературной сверхпроводящей фазы Nb_3Sn , полученного по бронзовой технологии [15] (образец для исследования предоставлен Е.А.Дергуновой и др., Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов им.А.А.Бочвара, Москва). На рентгеномографической реконструкции поперечного среза сверхпроводящего провода (рис.6, слева) хорошо различимы его основные структурные элементы: центральное ядро из стрендов сверхпроводящей фазы Nb_3Sn в медной матрице, диффузионно-барьерный слой из ниобия с танталовыми вкладками, внешняя технологическая оболочка из меди.

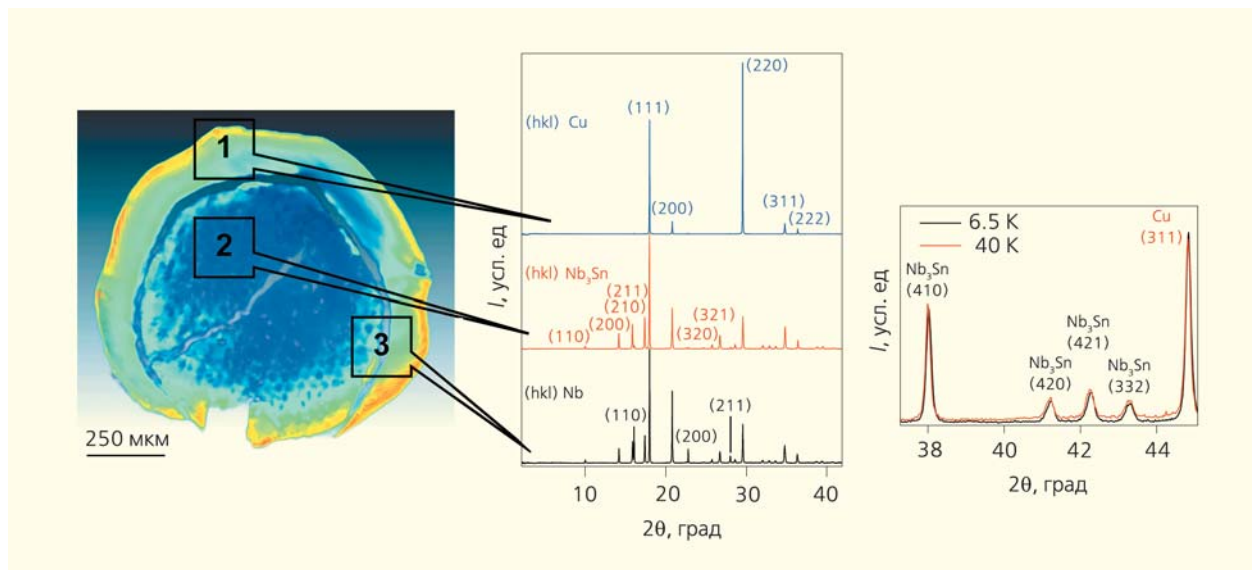


Рис.6. Исследование поперечного среза композитного сверхпроводящего провода Nb_3Sn , синтезированного по бронзовой технологии: рентгеномографическая реконструкция (слева) и данные рентгеновской микродифракции (справа).

Высококачественное рентгеновское изображение композитного сверхпроводящего провода, полученное на станции рентгеновской топографии и микротомографии (РТ-МТ) [16], позволило дополнительно провести дифракционное картографирование этого образца на станции структурного материаловедения (СТМ) [17]. В геометрии пропускания была измерена серия дифрактограмм, соответствующих разным точкам на образце (1, 2, 3 на рис.6), размер рентгеновского зонда при этом составлял 200 мкм. Состав кристаллических фаз в исследованном микрогетерогенном объекте оказался неодинаковым для разных точек. Так, например, в точке 1 наблюдается исключительно фаза меди с ярко выраженной текстурой волочения. В точке 2 наряду с изотропной фазой меди присутствует основная функциональная сверхпроводящая фаза Nb_3Sn (структурный тип A15). В точке 3 дополнительно регистрируются фазы Nb и Ta из диффузионно-барьерного слоя. Отсутствие фазы ниобия в центральном функциональном ядре служит важным критерием того, насколько оптимизирован технологический процесс получения сверхпроводника. Дело в том, что исходная заготовка состоит из композита ниобия и высокооловянной бронзы, а сверхпроводящая фаза формируется в ходе длительного термического отжига, сопровождающегося диффузией олова в ниобий. Корректная количественная оценка наличия фазы металлического ниобия из рентгеновской дифрактограммы может быть получена только при условии точного разделения вкладов барьерного слоя и функционального ядра. Наряду с составлением дифракционной карты было проведено низкотемпературное дифракционное исследование области функционального

ядра (см. рис.6). Подтвердилось предположение, что сверхпроводящая фаза Nb_3Sn не претерпевает мартенситного фазового перехода, оставаясь кубической и в сверхпроводящем состоянии. Это проявляется в том, что дифракционные пики не испытывают статистически значимого уширения или расщепления при понижении температуры ниже точки перехода в сверхпроводящее состояние. Данный вывод важен, поскольку, по некоторым данным, факт мартенситного перехода с понижением кристаллографической симметрии из кубической фазы в тетрагональную коррелирует с критическими характеристиками сверхпроводника [18].

«Киносъемка» диффузии

Еще одно исследование, проведенное совместно на станциях РТ-МТ и СТМ, касается механизма активации алюминия эвтектическим сплавом $\text{Ga}_{85}\text{In}_{15}$, жидким при комнатной температуре. Если обработать металлический образец по оригинальной активационной методике, разработанной в Институте катализа СО РАН в Новосибирске (В.И.Бухтияров, А.И.Низовский и др.), алюминий приобретает способность количественно (со 100% степенью превращения) реагировать с водой, что сопровождается выделением водорода [19]. Это может представлять интерес для разработки новых компактных источников водорода для топливных элементов.

Метод «рентгеновского кино» дает возможность проследить в режиме реального времени за эволюцией капли эвтектического сплава $\text{Ga}_{85}\text{In}_{15}$, нанесенной на поверхность алюминиевого брус-

ка. Данные получены на станции РТ-МТ с использованием специально выбранной длины волны рентгеновского излучения выше края поглощения галлия, что позволяет существенно повысить контраст картографирования локального распределения галлия (рис.7, верхняя панель). На серии снимков хорошо видно, что при проведении модельного рентгеновского эксперимента в масштабе времени десятков минут идет межзеренная диффузия эвтектического сплава в объем алюминия, проявляющаяся как равномерное потемнение Al-части образца с одновременным осветлением первоначально черной капли эвтектики. Дополнительная информация о протекающих изменениях на атомарном уровне была получена из данных рентгеноабсорбционной спектроскопии (станция СТМ, рис.7, нижняя панель). Удалось показать, что в активированном алюминии химические связи Ga–Ga, характерные для исходной эвтектики, замещаются на связи Ga–Al, т.е. движущей силой диффузии оказывается образование интерметаллидов Al–Ga–(In). В частности, видоизменение тонкой структуры спектра XANES с сохранением энергетического положения края рентгеновского поглощения при переходе от эвтектики к активированному алюминию указывает на сохранение степени окисления атомов галлия Ga^0 , но существенную модификацию их химического окружения. Вейвлет-преобразование протяженной осциллирующей части спектра поглощения (EXAFS) в наглядном виде представляет локальное окружение атомов галлия. Пятна на вейв-

лет-карте соответствуют координационным сферам — группам атомов, находящимся на определенном расстоянии от центрального. Причем координата пятна по оси ординат связана с межатомным расстоянием, а по оси абсцисс — с порядковым номером Z атома-соседа. Появление нового яркого пятна на вейвлет-карте спектра EXAFS для модифицированного алюминия говорит о том, что атомы галлия образуют химические связи преимущественно с атомами алюминия.

Разработанная комплексная методика диагностики может позволить оптимизировать процедуру активации алюминия: снизить количество необходимого для полной активации эвтектического сплава, а также уменьшить время обработки.

* * *

В рамках краткой статьи невозможно исчерпывающим образом отразить всё многообразие исследований, ведущихся и планируемых к реализации на станциях КИСИ. Оборудование станций подвергается постоянной модернизации и оптимизации. Концепция программы развития нацелена на решение ряда задач. Прежде всего, диагностика функциональных материалов должна по возможности проводиться в особых условиях, моделирующих условия их эксплуатации (сверхпроводники при низких температурах, магнитные материалы в магнитном поле, конструкционные материалы под механической нагрузкой и т.д.). Далее, большинство современных материалов нанотехнологий характеризуется микрогетероген-

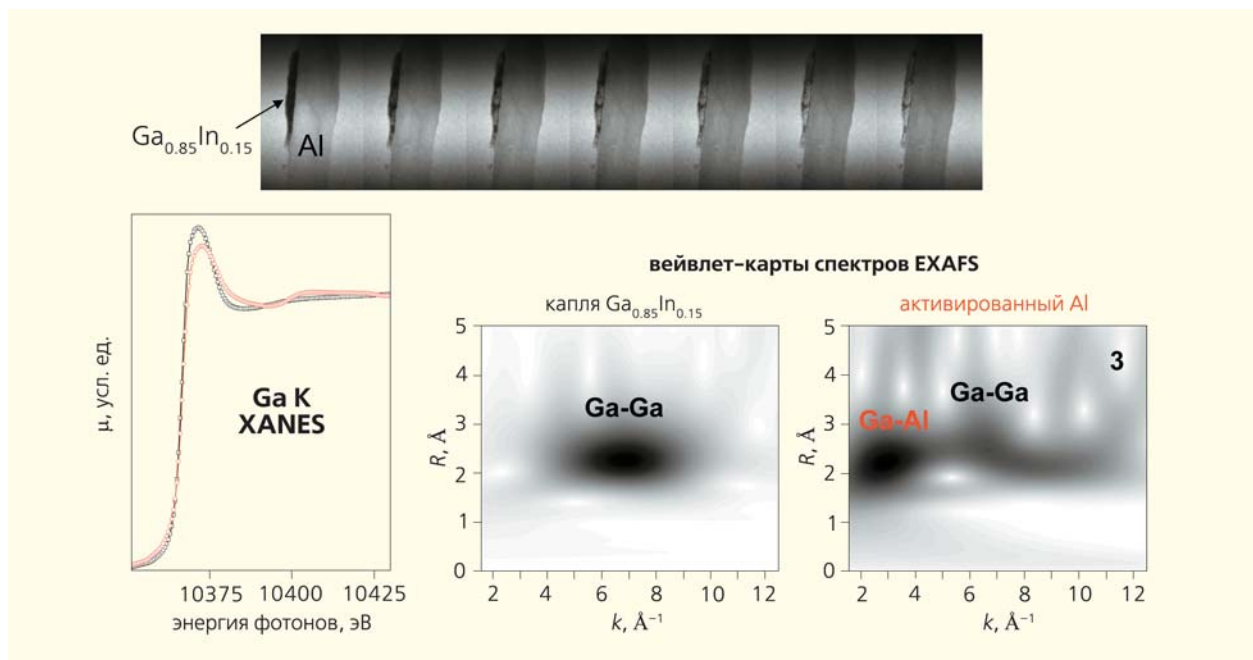


Рис.7. Исследование механизма активации технического алюминия жидким эвтектическим сплавом $Ga_{85}In_{15}$: последовательность рентгеномикроскопических снимков в режиме реального времени с шагом 10 мин (сверху) и изменение рентгеновских спектров поглощения K -края галлия (снизу).

ностью — значит, для их эффективной диагностики необходимы повышение степени локальности рентгеновских методов, переход к микрозондовым методикам с фокусированными рентгеновскими пучками. Для осуществления мониторинга быстропротекающих процессов структурообразования требуется развитие методов с временным разрешением, а также подходов *rimpr—probe* (накачка—регистрация отклика). Детальная функциональная диагностика современных сложных ие-

рархически структурированных материалов невозможна без интегрированного применения всех доступных рентгеновских синхротронных методов, а также активного вовлечения других методов — нейтронных, электронно-микроскопических и др.

Научный персонал станций Курчатовского источника синхротронного излучения открыт к сотрудничеству со всеми заинтересованными организациями. ■

Литература

1. *Зубавичус Я.В., Словохотов Ю.Л.* Рентгеновское синхротронное излучение в физико-химических исследованиях // Усп. хим. 2001. Т.70. С.429—463.
2. Электронный ресурс: <http://www.lightsources.org>.
3. *Ancharov A.I., Baryshev V.B., Chernov V.A. et al.* Status of the Siberian synchrotron radiation center // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 2005. V.543. № 1. P.1—13.
4. *Korchuganov V., Blokhov M., Kovalchuk M. et al.* The status-2004 of the Kurchatov center of SR // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 2005. V.543. №1. P.14—18.
5. *Пряничников С.В., Титова С.Г., Зубавичус Я.В. и др.* Немонотонные структурные изменения в ВТСП-керамике Bi-2201 при изменении кислородной нестехиометрии // Физ. мет. металловед. 2012. Т.113. №8. С.821—826.
6. *Титов Д.Н., Устюгов А.В., Ткаченко О.П. и др.* Состояние активных компонентов на поверхности катализатора низкотемпературного окисления монооксида углерода PdC₁₂-CuCl₂/γAl₂O₃ // Кинет. катал. 2012. Т.53. №2. С.272—284.
7. *Momot G.V., Podurets K.M., Pogorelyi D.K. et al.* Diagnostics of coated fuel particles by neutron and synchrotron radiography // Cryst. Rep. 2011. V.56. №7. P.1104—1109.
8. *Стефановский С.В., Ширяев А.А., Зубавичус Я.В.* Структурное состояние железа в стеклах и стеклокристаллических материалах для иммобилизации радиоактивных отходов с высоким содержанием натрия и алюминия // Физ. хим. обработки материалов. 2012. №3. С.70—78.
9. *Вазина А.А., Васильева А.А., Ланина Н.Ф. и др.* Исследование молекулярной и наноструктурной динамики биологических тканей под влиянием высокочастотной электрохирургической сварки // Известия РАН, сер. физ. 2013. Т.77. №2. С.168—172.
10. *Kovalenko E.S., Shiryayev A.A., Kaloyan A.A., Podurets K.M.* X-ray tomographic study of spatial distribution of microinclusions in natural fibrous diamonds // Diam. Relat. Mater. 2012. V.30. P.37—41.
11. *Trofimov A.A., Polyakov K.M., Tikhonova T.V. et al.* Covalent modifications of the catalytic tyrosine in octahaemocytochrome c nitrite reductase and their effect on the enzyme activity // Acta Crystallogr. D. 2012. V.68. P.144—153.
12. *Новикова Н.Н., Ковальчук М.В., Юрьева Э.А. и др.* Рентгенофлуоресцентные измерения в условиях полного внешнего отражения для исследования взаимодействия белков с ионами металла в биологических системах // Кристаллография. 2012. Т.57. №5. С.727—735.
13. *Ковальчук М.В., Новикова Н.Н., Якунин С.Н.* Стоячие рентгеновские волны и биологическое материаловедение // Природа. 2012. №12. С.3—14.
14. *Abdyukhanov I.M., Shikov A.K., Vorobyeva A.E. et al.* Of 500 kg Nb₃Sn Bronze Strand Produced in Russian Federation for ITER Project // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2011 V.21. №3. P.2567—2570.
15. *Tachikawa K., Itoh K., Kamata K. et al.* Improved multifilamentary Nb₃Sn conductors produced by the titanium-bronze process // J. Nucl. Mater. 1985. V.133—134. P.830—833.
16. *Сенин Р.А., Хлебников А.С., Вязовецкова А.Е. и др.* Модернизированная станция «Рентгеновская топография и микротомография» на Курчатовском источнике синхротронного излучения // Кристаллография. 2013. Т.58. №3. С.510—516.
17. *Трофимова Н.Н., Велигжанин А.А., Мурзин В.Ю. и др.* Структурная диагностика функциональных наноматериалов с использованием рентгеновского синхротронного излучения // Росс. нанотехн. 2013. Т.8. № 5—6. С.108—112.
18. *Zhou J., Jo Y., Sung Z.H. et al.* Evidence that the upper critical field of Nb₃Sn is independent of whether it is cubic or tetragonal // Appl. Phys. Lett. 2011. V.99. P.122507—122509.
19. *Низовский А.И., Бухтияров В.И., Велигжанин А.А. и др.* Особенности взаимодействия алюминия с эвтектикой Ga₈₅In₁₅ по данным рентгеновской синхротронной диагностики // Кристаллография. 2012. Т.57. №5. С.774—781.