

RAZISKAVE S SINHROTRONSKIM SEVANJEM

Mark Pleško, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 61111 Ljubljana

Research with Synchrotron Radiation

Abstract

The main experimental methods for which synchrotron radiation is being used are presented: X-ray absorption spectroscopy, X-ray fluorescence, electron spectroscopy and wide- and small-angle X-ray scattering. Then a multipurpose beamline is described, which is planned to be installed at the synchrotron radiation source ELETTRA at Basovizza, Italy. The beamline provides photon energies in the X-ray region between 2 and 12 keV (from 0,1 to 0,62 nm wavelengths) and covers all mentioned experimental methods.

Povzetek

V članku predstavim poglavitne eksperimentalne metode, za katere se uporablja sinhrotronska svetloba: rentgenska absorpcijska spektroskopija, rentgenska fluorescenca, spektroskopija elektronov ter široko- in malokotno sipanje rentgenskih žarkov. Nato opišem večnamensko žarkovno linijo, ki jo nameravamo postaviti ob sinhrotronskem izviru ELETTRA pri Bazovici. Linija deluje v rentgenskem območju sevanja, z energijami fotonov od 2 do 12 keV (0,1 do 0,62 nm valovne dolžine) in pokriva vse omenjene eksperimentalne metode.

1 Uvod

Sinhrotronsko sevanje je elektromagnetno valovanje, ki nastane pri kroženju elektronov, ki se gibljejo z relativističnimi hitrostmi. Oznaka sinhrotronsko sevanje je zgodovinskega izvora, ker so sevanje krožečih elektronov prvič opazili na elektronskem sinhrotronu. Dandanes se kot izvir sinhrotronskega sevanja uporabljajo praktično izključno shranjevalni obroči elektronov in pozitronov. Težji delci v obstoječih pospeševalnikih sevajo le zanemarljiv del.

Na svetu je trenutno okoli 30 delujočih izvirov sinhrotronskega sevanja, še okoli 60 pa je načrtovanih. Izmed njih velja izpostaviti tržaški shranjevalni obroč, imenovan ELETTRA /1/, ki je najmočnejši in najboljši izvir ultravijolične in mehke rentgenske svetlobe na svetu. Za razliko od pospeševalnikov v CERN-u (Ženeva) in v drugih centrih za fiziko osnovnih delcev, pa tržaški pospeševalnik ni namenjen za eksperimente z elektroni. Zato je tudi mnogo manjši - premer je zgolj 80 m. Izključni namen ELETTRA je uporaba ultravijolične in rentgenske svetlobe za raziskovanje strukture snovi in njenih elektronskih lastnosti. Večji shranjevalni obroč stoji v Grenoblu (ESRF - European Synchrotron Radiation Facility) /2/, ki ima podobne kvalitete kot tržaški, toda v področju trdih rentgenskih žarkov.

Sinhrotronsko svetlobo vodimo po tako imenovani žarkovni liniji do eksperimentalne postaje, kjer poteka eksperiment. Žarkovna linija je sistem vakuumskih cevi z zrcali, kristali in zaslonkami, s katerimi zberemo žarke iz sinhrotrona, jih vodimo do približno trideset metrov oddaljene eksperimentalne postaje in jih tam fokusiramo v manj kot milimeter veliko točko /3/. Na enem sinhrotronu je nameščenih tudi do 30 žarkovnih linij z ustreznimi eksperimentalnimi postajami.

Sinhrotronsko sevanje je postalo rutinsko orodje za raziskave v zgodnjih osemdesetih letih. Uporaba tehnik, ki izkoriščajo sinhrotronsko sevanje, je od tedaj precej napredovala. Dandanes njegove edinstvene lastnosti rabijo za poskuse v mnogih naravoslovnih in tehničnih

vedah, kot so: kemija, veda o materialih, fizika, geologija, biologija, biokemija, farmacija, ekologija, medicina in druge /3/. Obstoječim raziskovalnim metodam je sinhrotronsko sevanje odprlo dodatne možnosti, pojavile pa so se povsem nove tehnike.

Izkušnje obstoječih sinhrotronskih centrov, kot sta angleški SRS v Daresburyju in ameriški NSLS v Brookhavnu, kažejo, da industrija zelo pogosto izkorišča sinhrotronsko sevanje, ker nudi izpopolnjene analitične zmogljivosti in druge storitve, ki niso na enakem nivoju, ali celo neizvedljive v domačem industrijskem laboratoriju. Tako je na primer industrija zgradila kar 25 odstotkov žarkovnih linij pri NSLS, na katerih dela okoli 400 zaposlenih iz preko 70 podjetij /7/. Pregled industrijskih aplikacij na sinhrotronu v Daresburyju /8/ kaže, da 47% dejavnosti sloni na merilni tehniki EXAFS in SEXAFS /9/. Sledijo jima praškovna difrakcija (15%) in difrakcija na nekristalnih strukturah (19%).

2 Poglavitne eksperimentalne metode

Poglavitne eksperimentalne metode lahko združimo v štiri skupine: absorpcijska, fluorescenčna in fotoelektronska spektroskopija ter sipanje rentgenskih žarkov /3-6,9/. S sipanjem rentgenskih žarkov je mogoče določati strukturo snovi in površin. Absorpcijska spektroskopija omogoča selektivni študij lokalne okolice posameznih elementov v snovi in njihove kemijske vezave. Fluorescenčna spektroskopija omogoča merjenje zelo majhnih koncentracij elementov v snovi, npr. v bioloških vzorcih ali pri meritvah onesnaženja okolja. Fotoelektronska spektroskopija daje informacije o elektronski zgradbi materialov in predvsem njihovih površin.

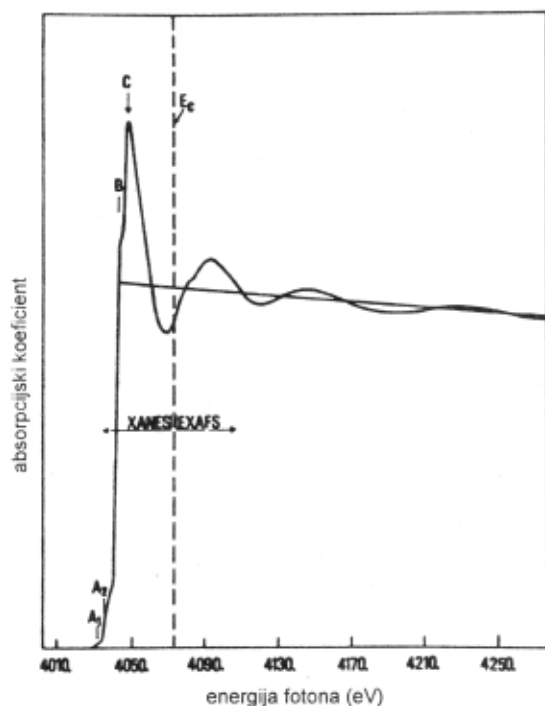
2.1 Rentgenska absorpcijska spektroskopija

Rentgenska absorpcijska spektroskopija (XAS - X-ray Absorption Spectroscopy) je najbolj primerna metoda za določanje najbližje okolice specifičnih atomov. Rentgenski absorpcijski spekter je zaradi lažje interpretacije razdeljen v tri območja (slika 1):

- pred robom in na njem
- struktura v bližini roba (XANES - X-ray Absorption Near Edge Structure)
- podaljšana fina struktura (EXAFS - Extended X-ray Absorption Fine Structure).

Izbitje elektrona iz notranjih lupin v kontinuum je lahko povezano s prehodi iz notranjih lupin v zunanja vezana stanja, kar povzroči resonančne vrhove v absorpcijskemu spektru še pred absorpcijskim robom. Njihov položaj in intenziteta sta odvisna od elektronske strukture in lokalne simetrije absorbirajočega atoma, saj so dovoljeni le prehodi, ki zadoščajo izbirnemu pravilu $\Delta l = \pm 1$. Hkrati je kemični premik absorpcijskega roba odvisen od povprečnega naboja absorbirajočega atoma in tako posreduje informacijo o njegovem oksidacijskem stanju.

Spektralne karakteristike absorpcijskega spektra preko roba v XANES in EXAFS delu so posledica lokalnega uklona izbitega elektrona. Osnovna razlika med proce-



Slika 1. Absorpcijski spekter kalcijevega aspartata v okolici kalcijevega absorpcijskega roba. Označeno je območje XANES in EXAFS, razvidne pa so tudi strukture (A1, A2 in B) tik pred robom (C).

si, ki vodijo v XANES in EXAFS je, da prvi vsebujejo večkratno sipanje fotoelektrona v skupku atomov, ki so v najbližji okolici absorbirajočega atoma, medtem ko drugi ponavadi tega nimajo. Zato je težko interpretirati XANES spekter, ki tako rabi zgolj kot empiričen - čeprav zelo občutljiv - "prstni odtis" neposredne okolice. Ponavadi primerjamo izmerjene spektre z znanimi, standardnimi.

Podaljšana fina struktura v absorpcijskih spektrih je bila odkrita v tridesetih letih /10/. Modeli, ki jo pojasnjujejo, so napredovali od preprostega približka ravnega vala z enkratnim sipanjem /11/ do modela z vsemi sferičnimi valovi, ki upošteva tudi večkratno sipanje /12/. Numerične analize meritev potekajo v impulznem prostoru k in vsebujejo simulacijo profilov EXAFS in prilagajanje strukturnih in drugih parametrov, tako da se dobi optimalno ujemanje med teoretičnimi in izmerjenimi krivuljami /9/.

Strukturni parametri, ki jih dobimo iz analize EXAFS spektra, so razdalja do najbližje in včasih še naslednje lupine sosednjih atomov (do kakih 0.3 - 0.5 nm), koordinacijsko število atoma ter Debye-Wallerjev faktor. S pazljivim prilagajanjem modela na izmerjene podatke dobimo tudi vrstno število Z sosednjih atomov.

Preprosta zveza med EXAFS spektrom in lokalno atomsko okolico, ki so jo prvič omenili v /13/, je zelo pomembna. Pri rentgenski difrakciji dobimo informacijo hkrati od velikega števila atomov v opazovanem sistemu in zato je ta metoda popolnoma nelokalna. V nasprotju EXAFS ni omejen na sisteme z redom dolgega dosega. Metoda EXAFS je zatorej edinstvena za preučevanje kemijske strukture amorfnih trdnih snovi, tekočin, raztopin in pli-

nov. Dodatna moč metode EXAFS je, da se meri absorpcijo na robu danega kemijskega elementa in da se tako določi koordinacijo znanega atoma.

Občutljivost metode za elemente v nizkih koncentracijah se bistveno poveča, če namesto absorpcije merimo sekundarne fluorescenčne fotone /14/, kjer je bistveno manj ozadja. Izkupiček fluorescenčnih fotonov je namreč še vedno sorazmeren z absorpcijo. Tako nam uspe določiti kemijsko okolico posameznih nečistoč v vzorcu /15/. Isto metodo lahko uporabimo pri karakterizaciji debelih vzorcev, kjer je intenziteta prepuščene rentgenske svetlobe prenizka, da bi omogočila natančno meritev absorpcijskega koeficienta.

SEXAFS (Surface EXAFS) se imenuje verzija metode EXAFS, ki je občutljiva na površine, in torej meri absorpcijo s katerokoli detekcijsko metodo, ki je občutljiva samo za atome na površini. Ena izmed možnosti je meritev izkupička sekundarnih elektronov. Z izbiro energijskega intervala elektronskega detektorja lahko v principu dobimo informacije o posameznih atomskih plasteh tik pod površino. Občutljivost za posamezne kemijske elemente povečamo, če izberemo energijo karakterističnih Augerjevih elektronov, ki nastanejo pri zaplnitvi notranje vrzeli /16/.

Metoda, ki sicer sodi bolj k difrakciji, a je omenjena tu, ker je po uporabi tesno povezana SEXAFS, je metoda stoječih valov. Rentgenski stoječi valovi (XSW - X-ray Standing Waves) nastanejo vzporedno s površino idealnega kristala, kadar interferirata vpadno in odbito valovanje. Odbojna krivulja je širša pri pravokotnem vpadu primarnega žarka. Zato pride tedaj do stoječega valovanja tudi pri manj idealnih kristalih. V takih razmerah je metoda XSW uporabna na širši paleti materialov /17/.

Kadar spreminjamo energijo v območju Braggovega odboja, se položaj stoječega vala nad površino kristala premika. To je ekvivalentno vrtenju kristala pri meritvi kristalove odbojne krivulje. Ko je vozle stoječega vala na mestu adsorbiranih atomov, je signal od njihovih Augerjevih elektronov ali od fluorescence najmanjši. Hrbet valovanja na mestu adsorbiranih atomov pa povzroči maksimalen signal. Tako določimo razdaljo med adsorbirano plastjo in površino kristala na nekaj tisočink nm natančno, celo pri zelo nizkih koncentracijah adsorbantov. Če izmerimo XSW na dveh ali več kristalnih ravninah, dobimo natančen položaj adsorbiranih atomov glede na atoma podlage s preprosto triangulacijo.

Stoječi valovi nastanejo pri pravokotnem vpadu na ravnino z nizkimi Millerjevimi indeksi, če je energija fotonov nekje med 2 in 6 keV. Eksperimenti so relativno preprosti, saj je treba zgolj zvezno spreminjati energijo vpadnih fotonov, tako kot pri meritvi EXAFS. Edini pogoj je, da je energijska ločljivost monokromatorja okoli 5000. Metodi SEXAFS in XSW potrebujeta enako žarkovno linijo in enako eksperimentalno komoro. Zato je logično, da jih uporabljamo skupaj, ko določamo geometrijo adsorpcije na površini.

2.2 Rentgenska fluorescenca

Rentgenska fluorescenca (XRF - X-Ray Fluorescence) je zelo primerna metoda za zaznavanje elementov v zelo nizkih koncentracijah, ker ima vsak kemični element drugo karakteristično energijo fluorescenčnega

fotona. Različne eksperimentalne in numerične metode so prirejene za določanje glavnih, nižjih in slednih elementov iz fluorescenčnega spektra z uporabo standardnih vzorcev ali na osnovi fundamentalne analize /18/.

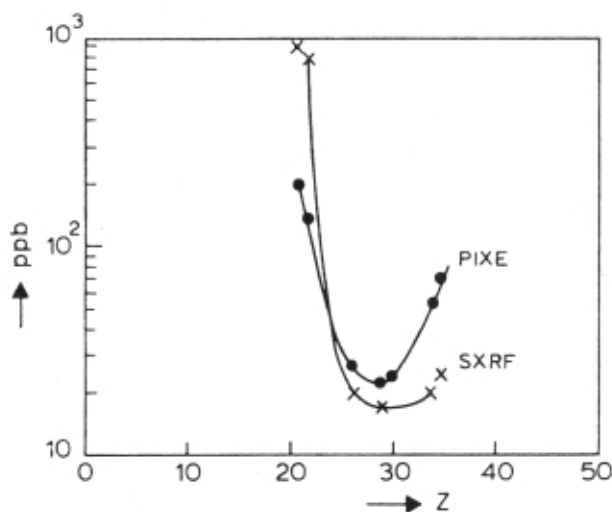
Poleg visokega toka vpadnih rentgenskih fotonov sta naslednji karakteristiki sinhrotronske svetlobe še posebej pomembni za znižanje najnižje meje zaznavnosti pri XRF analizi slednih elementov:

- Zvezno nastavljanje energije vzbujevalnih fotonov omogoča, da dobimo največjo občutljivost na celotnem območju elementov, s tem da postavimo energijo vzbujanja ravno nad vezavno energijo elektronov v dani elektronski lupini iskanega elementa.
- Linearna polarizacija sinhrotronskega žarka omogoča izredno znižanje ozadja, še posebej kadar detektiramo fluorescenčne rentgenske žarke pod kotom 90° glede na vpadno sevanje, kajti v tej smeri ni Comptonovega sipanja.

V primerjavi z ionskim obstreljevanjem, kot npr. PIXE, so sevalne poškodbe na vzorcu bistveno manjše. To je pomembna prednost predvsem za biološke vzorce. Poleg tega lahko izvajamo meritve XRF v zraku ali v zaščitni atmosferi namesto v vakuumu, ki ga potrebujemo za ione.

Ker je gostota toka zelo velika, lahko uporabimo valovno disperzivni detektor z večjo ločljivostjo in zatoj z boljšim razmerjem signal/šum namesto bolj običajnega polprevodniškega energijsko disperzivnega detektorja. Najnižja meja zaznavnosti je odvisna v splošnem od elementa in od matrike. Najnižje meje, ki jih najdemo v literaturi, so od nekaj ppb /19/ do nekaj deset ppb /20/ (slika 2).

Kadar je kot vpadnega fotona manjši od kritičnega, pride do totalnega odboja. Vdorna globina je zelo majhna, zato je občutljivost za elemente na površini zelo dobra. Sipalno ozadje je reducirano praktično v celoti. Metoda XRF s totalnim odbojem se uspešno uporablja s konvencionalnimi rentgenskimi elektronkami /21/, na sinhrotronih pa njene moči še niso izkoristili v polni meri.

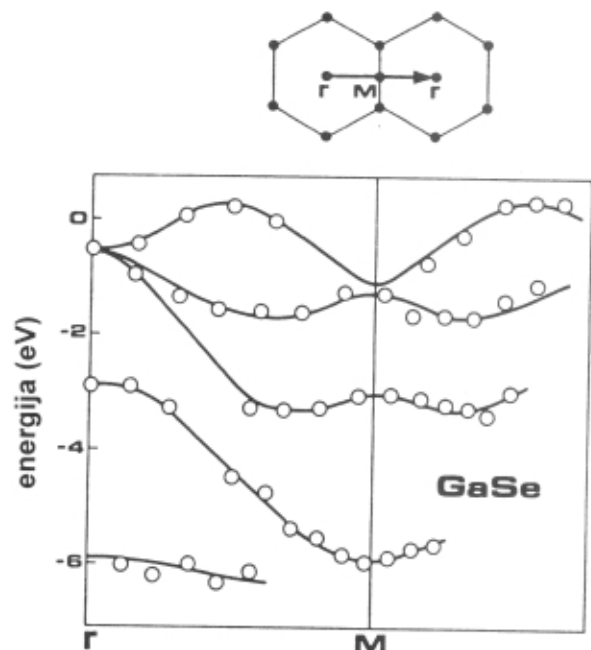


Slika 2. Primerjava med občutljivostjo na koncentracije kot funkcijo atomskega vrstnega števila metod PIXE in sinhrotronsko XRF

2.3 Spektroskopija elektronov

Fotoemisija elektronov je posledica kvantne narave elektromagnetnega valovanja. Kadar je energija vzbujajočega sevanja nekje med 5 in 150 eV (valovna dolžina med 10 in 200 nm), govorimo o ultravijolični fotoelektronski spektroskopiji (UPS - Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy). Kratico XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) - rentgenska fotoelektronska spektroskopija) uporabljamo za večje energije (150 do 3000 eV) oziroma krajše valovne dolžine (0.5 do 10 nm). Razlikovanje med UPS in XPS izhaja iz zgodovine izvirov (za UPS so uporabljali helijeve žarnice, za XPS pa rentgenske elektronke) in je pri sinhrotronskem sevanju, ki obsega celoten spekter, bolj stvar osebnega okusa.

Ponavadi se pojem UPS nanaša na raziskave šibko vezanih valenčnih stanj v trdni snovi. Tedaj namreč uporabimo fotone dolgih valovnih dolžin, tako da imajo fotoelektroni čim manjšo energijo, ker s tem dosežemo najboljšo energijsko ločljivost. Spektri, ki jih dobimo z UPS, ko integriramo po vseh smereh fotoelektronov, so kar sorazmerni produktu gostot zasedenih začetnih in nezasedenih končnih elektronskih stanj /22/. Tako z UPS "otipamo" elektronska stanja v okolici Fermijeve energije. Če merimo hkrati energijsko in kotno porazdelitev fotoelektronov, lahko določimo disperzijske relacije $E(\mathbf{k})$ v celi Brillouinovi coni dvodimenzionalnega kristala /23/ (slika 3).



Slika 3. Rezultat meritve disperzijske relacije za GaSe. Diagram prikazuje odvisnost energije E od paralelnega valovnega števila elektronov k . Zgornji del slike prikazuje strukturo Brillouinove cone in smer izmerjenega vektorja k .

Elektrone iz notranjih atomskih lupin, ki so močnejše vezani, izbijemo s fotoni višjih energij. Tedaj ponavadi govorimo o XPS. Na vezavno energijo elektrona iz notranje lupine vpliva elektronski oblak iz valenčnih orbital, ki je odvisen od kemijske vezave atoma. Spremembo vezavne energije, ki je reda nekaj eV, imenujemo zato kemični premik. Meritve kemičnega premika za razlikovanje kemijske okolice elementa je vpeljal K.

Siegbahn /24/ pod imenom ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) in je danes rutinsko orodje. Z visoko ločljivimi detektorji lahko ločimo celo kemične premike atomov na površini od tistih v notranjosti /25/.

Kadar imamo trdne vzorce, uporabljamo fotoemisijo predvsem za raziskave površin. Fotoelektroni morajo namreč zapustiti snov, ne da bi se prej neelastično sipali. Ker so nabiti, je njihova povprečna prosta pot zelo majhna. V območju kinetičnih energij od 10 eV do 1 keV je povprečna prosta pot med 0.5 in 2 nm in je precej neodvisna od materiala. Ta razdalja ustreza eni do desetim atomskim ravninam. Če je površina vzorca le malenkostno oksidirana, merimo fotoelektrone oksida in ne osnovnega elementa. Zato se je spektroskopija fotoelektronov razvila relativno pozno, saj ne moremo dobiti pametnih rezultatov brez ultravisokega vakuumu.

V glavnem študiramo fotoemisijo s fotoni energije do 1.5 keV, saj z njimi pridemo že do dovolj globoko vezanih elektronov v notranjih lupinah. Vendar so višje energije zanimive za nekaj posebnih področij, kot so:

- debele plasti, še posebej zakopani vmesniki (buried interfaces), kjer velika debelina plasti prepreči nizko-energijskim elektronom pot do površine
- test modela trenutnega prehoda s primerjavo razmerja med glavnim in satelitskimi vrhovi v spektru fotoelektronov pri nizki in visoki energiji vpadnih fotonov, česar do sedaj ni še nihče naredil.

V atomski fiziki so zanimivi fotoelektronski spektri za meritve koreliranih procesov in večielektronskih ekscitacij. Vzorci so v tem primeru v plinastem stanju. Značilni tlaki so od 10^{-2} do 10^{-6} mbar, zato je treba paziti, da ne onesnažimo vakuumu shranjevalnega obroča in elektronskega detektorja. Zato uporabljamo diferencialno črpanje, elemente z visoko vakuumsko impedanco in plinske curke. Značilna področja raziskav obsegajo:

- spektroskopijo resonanc v bližini praga za dvojno ionizacijo /26/
- fotoelektronsko in Augerjevo spektroskopijo satelitskih in hipersatelitskih črt /27/
- določanje fluorescenčnega izkupička /28/.

2.4 Široko- in malokotno sipanje rentgenskih žarkov

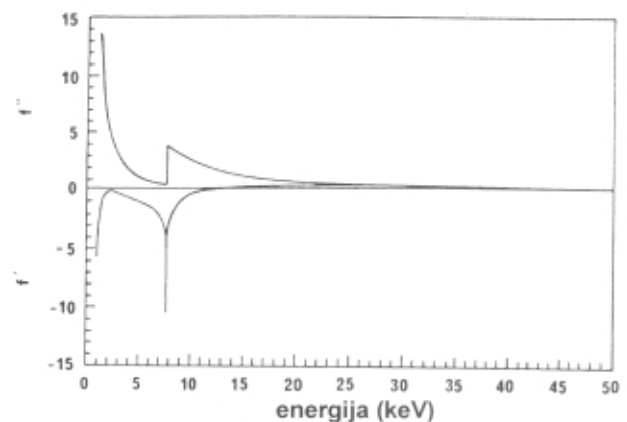
Metode, ki slonijo na elastičnem sipanju rentgenskih žarkov, so že desetletja najmočnejše orodje za določanje mikrostrukture molekul in trdnin. Razdelimo jih v grobem na dve področji: s sipanjem pod velikimi koti (WAXS - Wide Angle X-ray Scattering) raziskujemo sisteme z redom dolgega dosega, kot so idealni kristali. Sipanje pod majhnimi koti (SAXS - Small Angle X-ray Scattering) pa nam da strukturo neurejenih sistemov, kot so raztopine in zlitine, ter delno urejenih sistemov, kot so vlaknasti biološki vzorci, tekoči kristali, polimeri in drugi.

Širokokotno sipanje v kristalinični snovi - difrakcijo - najlaže opišemo z Laueovimi enačbami, katerih rešitve opiše vektorska enačba $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}$, kjer je \mathbf{G} vektor recipročne mreže, $\Delta \mathbf{k}$ pa je sipalni vektor, t.j. razlika med valovnima vektorjema vpadnega in sipanega valovanja. Vsak uklonjeni žarek ustreza točki v recipročnem prostoru, kjer se sipalni vektor dotika recipročne mreže. Zato določimo - vsaj v principu - kristalno mrežo kar iz položaja sipalnih vrhov.

Intenziteta vrhov pa je odvisna od kvadrata strukturnega faktorja, ki nosi informacijo o elektronski gostoti znotraj enotne celice. Toda, ker je intenziteta realna količina, iz nje ne moremo določiti faze kompleksnega strukturnega faktorja, kar je osnova tako imenovanega 'faznega problema' v kristalografiji. Klasično so problem reševali z metodo večkratne izomorfne zamenjave (MIR - Multiple Isomorphous Replacement) /29/, ko so en atom v osnovni celici zamenjali z drugim elementom tako, da je struktura celice ostala nespremenjena.

Zvezni spekter sinhrotronskega sevanja omogoča alternativno rešitev problema s tako imenovano tehniko anomalne difrakcije z več valovnimi dolžinami (MAD - Multiple Wavelength Anomalous Diffraction) /30/. Anomalna difrakcija je posledica resonančnih efektov, ki nastanejo zato, ker se valovanje na elektronih v notranjih lupinah siplje drugače kot valovanje na prostih elektronih. Ko se energija fotonov v valovanju približuje energiji absorpcijskega roba, postane strukturni faktor kompleksen in se hitro spreminja, ravno nasprotno kot pri Thompsonovem sipanju, ko je praktično neodvisen od energije (slika 4). Intenziteta vsakega uklonskega vrha se torej spreminja z energijo oziroma z valovno dolžino vpadnega valovanja. Iz poteka intenzitete z valovno dolžino rešimo tako fazni problem na podoben način kot z metodo MIR, ne da bi pri tem naleteli na komplikacije, ki jih prinese s seboj.

Sipanje rentgenske svetlobe je zato tako uspešna metoda za določanje kristalnih struktur, ker je njena valovna dolžina primerljiva z medatomskega razdaljami.

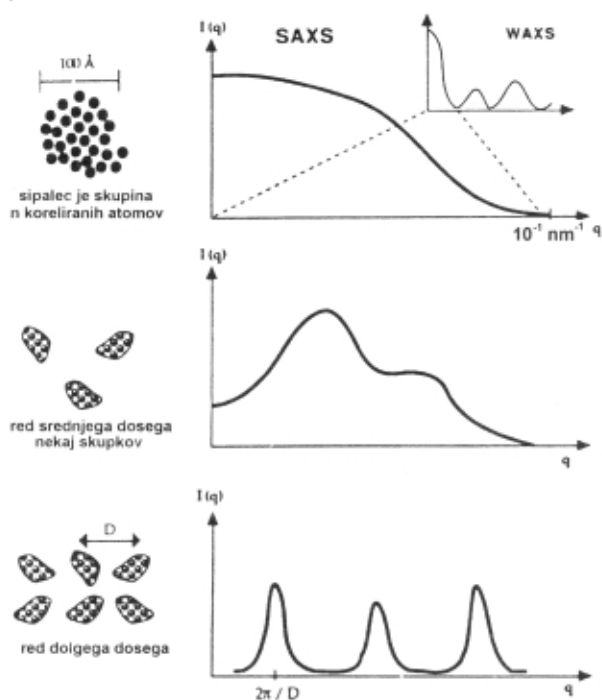


Slika 4) Spreminjanje realnega (f') in imaginarnega (f'') sipalne amplitude f kobalta kot funkcija energije. Izrazita sprememba je v okolici roba pri energiji 7.7 keV

Za meritve večjih struktur potrebujemo v principu daljše valovne dolžine. Vendar je elektromagnetni spekter v območju med 1 in 100 nm zaradi velike absorpcije neuporaben za sipalne eksperimente. Delce teh dimenzij lahko raziskujemo le tako, da uporabimo rentgensko svetlobo z valovnimi dolžinami pod 1 nm, ki pa se na tako velikih strukturah siplje pod zelo majhnimi koti. Iz kotne porazdelitve sklepamo obliko in velikost sipalcev, njihovo gostoto, orientacijo, lego glede na druge objekte ipd. Ker je sipanje posledica neenakomerno porazdeljene elektronske gostote v vzorcu, je sipalec lahko katerakoli nehomogenost - molekula v raztopini, mikro- ali nanokristal, del večje molekule, trden ali tekoč delec in tako naprej.

Interpretacija meritev SAXS je odvisna od modelov za posamezne tipe vzorcev (slika 5). Običajne parametre dobimo iz porazdelitve sipane intenzitete I proti velikosti sipalnega vektorja q . Iz Guinerjevega zakona /31/, ki velja v območju najmanjših kotov, dobimo dimenzijo sipalcev. Limito velikih q opisuje Porodov zakon /32/, s katerim določimo povprečje kvadrata fluktuacij elektronske gostote, kar določa periodičnost sistema. Pri agregiranih sistemih je vmesno področje neposredno v zvezi s fraktalno dimenzijo sistema.

Tudi pri metodi SAXS je včasih pomembno, da opravimo meritve v režimu anomalne disperzije, še posebej pri neurejenih snoveh. V tem primeru z anomalno disperzijo neposredno ločimo prispevke različnih atomov k sipalni intenziteti, ne da bi morali uporabiti modele.



Slika 5. Shematičen prikaz različnih struktur, ki jih lahko preučujemo z metodo SAXS, in ustreznih SAXS spekter

3 Slovenska žarkovna linija

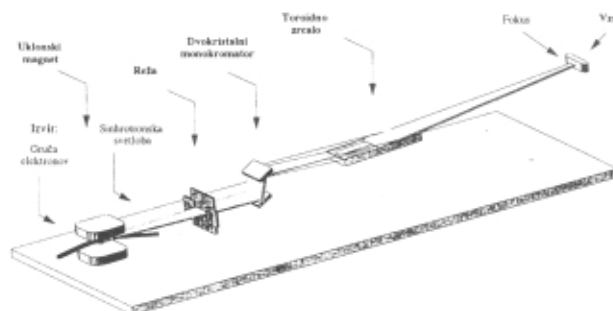
Da bi slovenske raziskovalne ustanove in industrija učinkovito izkoristile vse možnosti sinhrotrona, bi morali postaviti lastno žarkovno linijo z eksperimentalno postajo. Do tega trenutka je nad sto raziskovalcev iz desetih raziskovalnih ustanov iz Slovenije pripravilo petintrideset predlogov za raziskave ter podprlo projekt izgradnje slovenske žarkovne linije pri tržaškem sinhrotronu. Nad dvajset podjetij je pisno izjavilo, da bi rada uporabila možnosti linije. Večina potencialnih uporabnikov iz Slovenije bi potrebovala rentgensko svetlobo. Ker tehnologija žarkovne linije ne dopušča hkratne uporabe UV- in rentgenske svetlobe, se je treba odločiti za eno ali drugo. Ravno v rentgenskem območju je možno zgraditi relativno poceni linijo.

3.1 Koncept žarkovne linije

Navadno so žarkovne linije specializirane za eno samo merilno tehniko, na primer absorpcijsko spektroskopijo

ali difrakcijo. Žarkovna linija BOSS (Beam line Of Slovenian Scientists) pa je načrtovana tako, da bo večnamenska /33/: zadostila bo torej različnim potrebam uporabnikov iz Slovenije. Kljub temu ne bo utrpela kompromisov pri svoji kvaliteti. Glavne komponente linije so prikazane na sliki 6, shematičen prikaz vseh komponent pa na sliki 7.

Prva komponenta žarkovne linije je svetlobni izhod (front end), ki poveže izvir svetlobe - uklonski magnet - s preostalimi deli linije. V svetlobnem izhodu se definira maksimalna velikost svetlobnega snopa. Poleg tega vsebuje komponente, ki skrbijo za vzdrževanje ultravisokega vakuumu in za zaščito osebja pred rentgenskim



Slika 6. Glavne komponente žarkovne linije BOSS

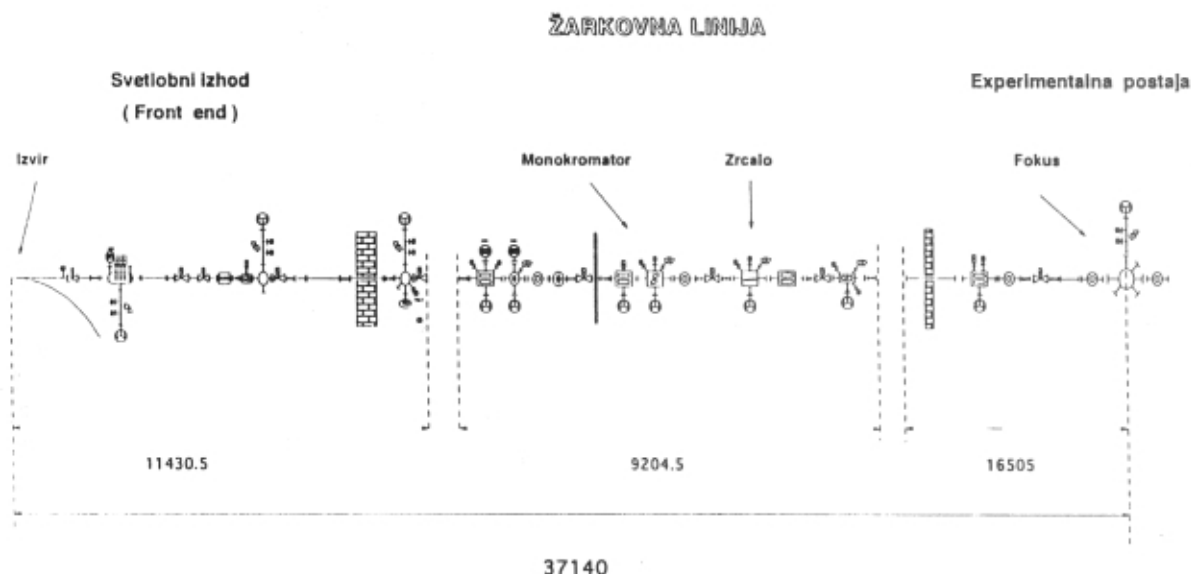
in gama sevanjem.

Svetlobni snop je na celotni dolžini žarkovne linije (37 m) speljan v vakuumu. V žarkovno linijo sta vgrajeni dve ključni optični komponenti. Prva je monokromator, s katerim izberemo svetlobo z eno samo valovno dolžino iz zveznega spektra sinhrotronske svetlobe. Rentgensko svetlobo monokromatiziramo z idealnimi kristali v različnih konfiguracijah. Najbolj pogost je dvokristalni monokromator /34/, ki je idealen za EXAFS, visoko ločljivo rentgensko difrakcijo in za anomalno sipanje. Zaradi velikega vpadnega fluksa svetlobe je potrebno poskrbeti za učinkovito hlajenje prvega kristala.

Druga optična komponenta je toroidno zrcalo, ki fokusira svetlobni snop na mesto vzorca. Na ta način je dosežen maksimalen svetlobni tok na vzorcu. Zrcalo izkorišča totalni odboj rentgenske svetlobe na površini /35/, do katerega pride, če je vpadni kot svetlobe na zrcalo dovolj majhen (značilno nekaj miliradianov). Če želimo s takim zrcalom zajeti snop svetlobe po celotni višini, mora biti zrcalo zelo dolgo (okoli 1 m), kar zahteva tehnično zelo zahteven postopek izdelave. Elipsoidna oblika zrcalne površine je idealna za preslikavo točkastega izvira v točko /36/. V praktičnih primerih pa se običajno idealni formi dovolj približamo s toroidno oblika zrcala, ki jo je mogoče lažje in natančneje izdelati.

Optične elemente v žarkovni liniji zaščitimo pred nepotrebnim pregrevanjem z grafitnim filtrom, ki absorbira ultravijolično in mehko rentgensko svetlobo iz izvira. S stališča vakuumu pa ločimo žarkovno linijo od shranjevalnega obroča z berilijevim oknom. Na ta način so lahko vse optične komponente postavljene v visoki, ne pa v ultraviskoki vakuum, kar bistveno poceni izgradnjo.

Vse gibljive komponente v vakuumu in vsi kontrolni sistemi so daljinsko vodeni z računalniškim sistemom iz centralne delovne postaje. Kontrolni sistem je zasnovan na VME vodilu, Ethernet mreži in UNIX delovni postaji. Poleg tega omogoča isti računalniški sistem tudi



Slika 7. Shematičen prikaz žarkovne linije in njenih vakuumskih komponent. Dolžine so v milimetrih, shema ni narisana v sorazmerju.

vodenje meritev in zajemanje podatkov. Celotna žarkovna linija z eksperimentalno postajo je zaprta v zaščitno uto, ki varuje osebje pred rentgenskim sevanjem.

3.2 Karakteristike žarkovne linije

Osnovne karakteristike predlagane slovenske žarkovne linije BOSS so:

- enobarvna svetloba, nastavljiva na energijskem intervalu od 2 keV (0.62 nm) do 12 keV (0.1 nm),
- visoka energijska ločljivost (E/dE okoli 3000)
- dodatna monokromatizacija z E/dE do 10000
- velik svetlobni tok na vzorcu (okoli 10^{12} fotonov/s) na celem energijskem intervalu
- majhen presek žarka na mestu vzorca (pod 1 mm^2)
- stabilna lega žarka na vzorcu
- horizontalna divergenca manjša od 4 mrad
- vertikalna divergenca manjša od 0.35 mrad.

Posamezne merilne tehnike, ki jih bo slovenska žarkovna linija omogočala, so naslednje: rentgenska absorpcijska spektrometrija (XAS), podaljšana fina struktura rentgenskih absorpcijskih robov (EXAFS), bližnja struktura rentgenskih absorpcijskih robov (XANES), površinski EXAFS, rentgenska fluorescenca (XRF), rentgenski stoječi valovi (XSW), sipanje pod majhnimi koti (SAXS, tudi anomalni SAXS), rentgenska difrakcija (WAXS) ter fotoelektronska emisijska spektroskopija in mikroskopija (XPS in PEEM). Z vgraditvijo dodatne fokusacije svetlobnega snopa bo mogoče doseči velikost sinhrotronskega žarka reda velikosti nekaj deset mikrometrov /37/ ali celo pod mikrometrom /38/.

Omenjenih metod v rentgenskem področju 2 do 12 keV, razen sipanja rentgenskih žarkov, ni mogoče uporabiti na nobeni od doslej predvidenih postaj pri ELETTRI. Slovenska linija bo torej, zaradi svoje posebnosti, komplementarna drugim linijam pri ELETTRI. V primeru sipanja rentgenskih žarkov pa bo linija omogočila

slovenskim uporabnikom hitrejši dostop do merilnega časa kot na specializiranih linijah. Poleg tega bo omogočala meritve anomalnega sipanja pod majhnimi koti, česar sicer boljša avstrijska linija za sipanje pod majhnimi koti ne dopušča.

Ena izmed prednosti sinhrotronske svetlobe je, da omogoča "in-situ" meritve na bioloških vzorcih ter spremljanje kemičnih in drugih reakcij v zelo kratkih časovnih korakih. Zato je na žarkovni liniji predvidena možnost priključitve posebnih komor za kristalne, amorfne, tekoče ali plinaste vzorce, ki dopuščajo meritve pri različnih temperaturah ali tlakih in pri drugih spremenljivih fizikalnih ali kemičnih razmerah. Omogočena bo enostavna zamenjava različnih merilnih komor za vzorce in uporaba več merilnih tehnik hkrati.

Cena posameznih konvencionalnih aparatov za vse metode, ki jih bo žarkovna linija omogočala, bi večkrat preseгла ceno linije. Glavni razlog je v tem, da bomo opremo kupovali po komponentah in ne bomo plačevali tujega znanja, saj ga večinoma že imamo, preostalo pa bomo dobili v sodelovanju s tržaškim sinhrotronom. Tudi načrtovanje in izdelava dodatne eksperimentalne opreme po bodočih željah uporabnikov bo potekala doma po enakem postopku. Uporabniki bodo tako razbremenjeni iskanja in plačevanja dragih ponudnikov kompletnih rešitev.

4 Sklep

Že pričujoči kratek in omejen pregled nekaterih eksperimentalnih metod s sinhrotronsko svetlobo je pokazal, koliko različnih raziskav lahko opravimo s sinhrotronsko svetlobo na najrazličnejših področjih.

Sinhrotronski izvir ELETTRA bo omogočil še dodatno število vrhunskih osnovnih in aplikativnih raziskav. Slovenska linija bo tako bistveno prispevala k sedanjim in bodočim slovenskim raziskavam. Ko bo žarkovna linija zgrajena, bo že sama odličnost ELETTRE zagotovila stalno vrhunsko kakovost na tem področju za naslednjih deset do dvajset let. Dosedanje zanimanje

raziskovalcev in podjetij dokazuje velik pomen, ki ga bo imela slovenska žarkovna linija za slovensko znanost in je najboljše zagotovilo, da linija ne bo ostala neizkoriščena.

Zahvala

Iskreno se zahvaljujem vsem kolegom z različnih oddelkov Univerze v Ljubljani, Univerze v Mariboru, Instituta "Jožef Stefan", Kemijskega inštituta, Inštituta za elektroniko in vakuumsko tehniko ter Inštituta za kovinske materiale in tehnologije, ki so pripravili predloge za eksperimente na slovenski žarkovni liniji, še posebej pa Iztoku Arčonu, ki je opravil glavni del načrtovanja žarkovne linije.

Reference

- /1/ ELETTRA Conceptual Design report, Sincrotrone Trieste, 1989.
- /2/ ESRF Conceptual Design report, Grenoble, 1987.
- /3/ Koch, E.E., editor, The Synchrotron Radiation Handbook, Vols. 1-3, North-Holland, Amsterdam (1983-1991).
- /4/ Baruchel, J. et al., editors, Neutron and Synchrotron Radiation for Condensed Matter Studies, Vols 1-3, Les Editions de Physique, Les Ulis, France(1992-1994).
- /5/ Catlow, C.R.A. and Greaves, G.N., editors, Applications of Synchrotron Radiation, Blackie, London (1990).
- /6/ Margaritondo, G., Introduction to Synchrotron Radiation, Oxford University Press, Oxford (1988).
- /7/ Furenid, L., Greenberg, D., McWhan, D., Synchrotron Radiation News, Vol. 6, No. 6 (1993) 21-23.
- /8/ Marks, N., Barnes, P., Synchrotron Radiation News, Vol. 6, No. 6, (1993), 7.
- /9/ Koningsberger, D.C., and Prins, R., editors, X-Ray Absorption, Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, John Wiley & Sons, New York (1988).
- /10/ R. de L. Kronig, Z. Phys. 70 (1931) 317.
- /11/ P.A. Lee and J.B. Pendry, Phys. Rev. B11 (1975) 2795.
- /12/ S.J. Gurman, N. Binsted and I. Ross, J. Phys. C 19 (1986) 1845.
- /13/ D.E. Sayers, E.A. Stern and F.W. Lytle, Phys. Rev. Lett., 27 (1971) 1207.
- /14/ S.P. Cramer and R.A. Scott, Rev. Sci. Instrum. 52 (1981) 395.
- /15/ F. Sette et al., Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 2637.
- /16/ P.H. Citrin, P. Eisenberg and B.M. Kincaid, Phys. Rev. Lett. 36 (1976) 1346.
- /17/ D.P. Woodruff et al., Surf. Sci. 195 (1988) 237.
- /18/ R. Tertian and F. Claisse, Principles of Quantitative X-ray Analysis, Heyde, Hondon (1982).
- /19/ B.M. Gordon, Nucl. Instrum. Methods 204 (1982) 223.
- /20/ W.J.M. Lenglet et al., Anal. Chim. Acta 173 (1985) 105.
- /21/ W.C. Marra, P. Eisenberger and A.Y. Cho, J. Appl. Phys. 50(11) (1979) 6927.
- /22/ S. Doniach, Phys. Rev. B 2 (1970) 3898.
- /23/ P.K. Larsen et al., Phys. Lett. A 58 (1976) 623.
- /24/ K. Siegbahn, Rev. Mod. Phys. 54 (1965) 709.
- /25/ D. Spanjaard et al., Surf. Sci. Rep. 5 (1985) 1.
- /26/ npr. T.A. Carlson et al., J. Chem. Phys. 83 (1985) 3738.
- /27/ npr. M.Y. Adam et al., J. Phys. B 11 (1978) L413.
- /28/ L.C. Lee, X. Wang and M. Suto, J. Chem. Phys. 85 (1986) 6294.
- /29/ D.M. Blow and F.H.C. Crick, Acta Crystallogr. 12 (1959) 794.
- /30/ Y. Okaya and R. Pepinsky, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 42 (1957) 286.
- /31/ A. Guiner and G. Fournet, in Small Angle Scattering of X-rays, John Wiley, New York, 1955.
- /32/ G. Porod, Kolloid Z., 124 (1951) 89; 125 (1952) 51; 125 (1952) 109.
- /33/ I. Arčon and S. Bernstorff, Multipurpose X-Ray Beam Line At ELETTRA, Conceptual Design, Sincrotrone Trieste, ST/S-R-94/40, October 1994.
- /34/ Hastings, J.B., Kincaid, B.M. and Eisenberger, P., Nucl. Instrum. Methods 152 (1978) 167.
- /35/ Parratt, L.G. Phys. Rev. 95 (1954) 359.
- /36/ West, J.B. and Padmore, H.A. v [2].
- /37/ P. Engström et al., Nucl. Instr. Meth. B26 (1989) 222.
- /38/ P. Engström et al., Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. A302 (1991) 547.

Novice iz vakuumskega sveta

Vakuumska razstava v Parizu

Franosko vakuumsko društvo (Societe francaise du vide - SFV) je najstarejše nacionalno vakuumsko društvo na svetu. Letos praznuje 50-letnico ustanovitve in zato bodo francoski vakuumisti vse letošnje aktivnosti (konference, kongrese, tečaje, razstave itd.) organizirali bolj mogočno in še posebej skrbno, ker žele poudariti pomembnost svojega jubileja.

Od 25.aprila do 25.maja bo organiziralo SFV veliko vakuumsko razstavo v "Palači odkritij" v znanem Muzeju znanstvene vzgoje in kulture v Parizu. Prikazovali bodo zanimive eksperimente, ki opisujejo fizikalne osnove vakuumske tehnike pa tudi njihovo uporabo v industriji in v vsakdanjem življenju. Hkrati bo razstavljena moderna oprema za najrazličnejše vakuumske tehnologije. Na sporedu bodo številni tematski večeri in strokovne konference, tako za ozko specializirane strokovnjake kot tudi za širšo publiko. Na odprtje bodo prišli predstavniki IUVESTA, vabljeni pa so tudi predstavniki društev drugih držav.

Nova suha črpalka

Na tržišču je nova "suha" mehanska črpalka (Edwards, ESDP 30), ki dosega končni tlak 10^{-2} mbar in črpalno hitrost $25 \text{ m}^3/\text{h}$. Omenjeni izdelek dopolnjuje niz že razvitih suhih dvorotorskih črpalk kavljastega tipa (QDP40 in QDP80), ki so primerne

predvsem za polprevodniško industrijo. Je dobra kombinacija oblike in tehničnih sposobnosti, in to pri zelo konkurenčni ceni. Ugodna je v povezavi s turbomolekularno in z Rootsovo črpalko, saj tako oblikujemo "suho" enoto, ki je pogosto nepogrešljiva tudi pri razvoju in raziskavah. Črpalka ne potrebuje olja, niti menjave filtra in pasti; hlajena je z zrakom in ne potrebuje čiščenja oz. izplakovanja z dušikom. Delovanje je poceni, ker jo poganja razmeroma šibek motor.

Balzers in Leybold v skupni grupaciji

Družba "Oerlikon-Buhrle Holding AG" iz Züricha, v okviru katere že nekaj časa deluje Balzers, se je 1. januarja 1995 povečala s priključitvijo firme Leybold. Po raznih informacijah se da sklepati, da bo v zvezi s tem pri Balzersu in Leyboldu prišlo do nekaterih sprememb v programih dejavnosti, kar je v sedanjem trenutku prevelikih zmogljivosti vakuumskih velikanov tudi razumljivo.

Premiki v nekdanji Vzhodni Nemčiji

Znano bivše vzhodnonemško podjetje "Hochvakuum Dresden" je leta 1992 privatiziralo in se preimenovalo v "VDT Vakuumtechnik Dresden GmbH" (Bismarck Strasse 66, D-01257 Dresden, fax 0351/2805-240).

A.P.