

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М. В. ЛОМОНОСОВА  
Научно-исследовательский институт ядерной физики  
имени Д.В. Скобельцына

В. В. Михайлин

**СИНХРОТРОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ  
В СПЕКТРОСКОПИИ**

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М. В. ЛОМОНОСОВА  
Научно-исследовательский институт ядерной физики  
имени Д.В. Скобельцына

В. В. Михайлин

**СИНХРОТРОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ  
В СПЕКТРОСКОПИИ**

Москва, 2007 г.

УДК 535.37

**Михайлин В.В.** Синхротронное излучение в спектроскопии.

Учебное пособие предназначено для студентов физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, слушающих курсы «Синхротронное излучение и его применения» и «Спектроскопия твердого тела» и аспирантов, слушающих курс «Методы спектроскопии с синхротронным излучением».

© Московский Государственный Университет

© НИИЯФ МГУ

© Михайлин В. В.

# Глава 1. СИНХРОТРОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ, ИСТОЧНИКИ, КАНАЛЫ

## 1.1. Свойства синхротронного излучения

В настоящее время существенная часть исследований взаимодействия излучения с веществом в вакуумной ультрафиолетовой и рентгеновской областях спектра проводится с использованием мощного синхротронного излучения циклических ускорителей и накопителей электронов. Теория синхротронного излучения рассмотрена в [1, 2]. Выделим здесь свойства, наиболее важные для практических применений. Синхротронное излучение ультрарелятивистского электрона сосредоточено в плоскости орбиты и благодаря релятивистским эффектам остро направлено. Оно заключено в конусе с углом раствора  $\Theta = 1/\gamma$  где  $\gamma = E/m_0c^2$  – релятивистский фактор. Эффект Доплера приводит к смещению максимума мощности излучения в область больших частот. В результате критическая частота равна  $\omega_c \sim \omega_0\gamma^3$  ( $\omega_0=c/2\pi R$  – частота обращения электрона по орбите) а критическая длина волны излучения  $\lambda_c = 0,4\pi R/3\gamma^3 = 0,559R/E^3$  ( $\lambda_{\max} = 0,42 \lambda_c = 0,254 R/E^2$ ), где  $R$  выражено в м,  $E$  – в ГэВ,  $\lambda$  – в нм.

Для расчета мгновенной мощности  $W(\lambda, \psi)$ , излучаемой моноэнергетическим электроном в угол, равный радиану, и на единицу длины волны, можно воспользоваться формулой

$$W(\lambda, \psi) = \frac{27}{32\pi^3} \frac{e^2 c}{R^3} \left( \frac{\lambda_c}{\lambda} \right)^4 \gamma^8 [1 + (\gamma\psi)^2]^2 \times \left\{ K_{2/3}^2(\xi) + \frac{(\gamma\psi)^2}{1 + (\gamma\psi)^2} K_{1/3}^2(\xi) \right\}, \quad (1.1)$$

где  $\psi$  – угол между направлением излучения и плоскостью орбиты;  $K$  – модифицированные функции Бесселя с

аргументом  $\xi = \frac{\lambda_c}{2\lambda} [1 + (\gamma\psi)^2]^{3/2}$ . Расчет по этой формуле дает угловое и спектральное распределение излучения моноэнергетического электрона (рис. 1.1).

Потери энергии одним электроном за оборот

$$\Delta E = \frac{2\pi R}{c} W = \frac{4\pi e^3}{3 R} \gamma^4 = \frac{4\pi e^2}{3 R} \left( \frac{E}{m_0 c^2} \right)^4 \cong 88,5 \frac{E^4}{R}, \quad (1.2)$$

где  $\Delta E$  выражено в кэВ,  $E$  – в ГэВ,  $R$  — в м. Для практических применений важны такие характеристики, как освещенность, даваемая источником, мощность пучка излучения, спектральная мощность, полный поток фотонов, угловое распределение излучения, спектральная яркость источника.

Такие характеристики СИ обычно приводят не в теоретических работах, а в обзорах и книгах, посвященных применениям [6—12]. Удобный набор формул для практических расчетов и оценок дан в [7]. Остановимся на этих характеристиках.

*Освещенность* – это поток излучения, приходящийся на единицу площади. Для эксперимента с использованием СИ это соответственно мощность пучка СИ, просуммированная по всему спектру и приходящаяся на площадку  $1 \text{ мм}^2$  на расстоянии  $L$  от точки излучения:

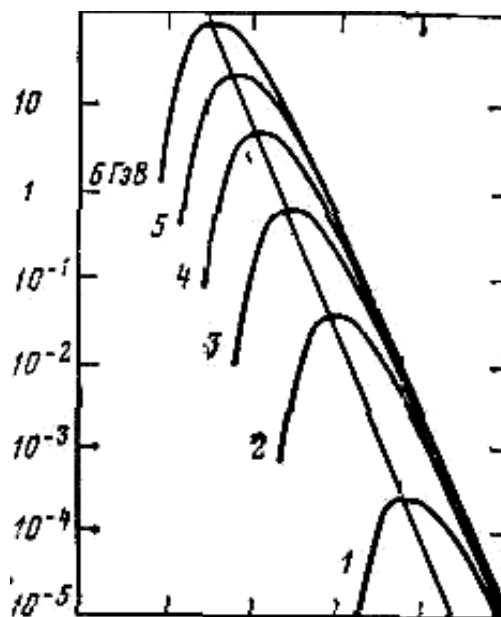


Рис. 1.1. Рассчитанная излучаемая мощность СИ  $W$  в зависимости от длины волны при различной энергии электрона.

$$\varepsilon = 14 \frac{E^5 i}{RL^2} = 0,42 \frac{HE^4 i}{L^2} \quad (1.3)$$

где  $\varepsilon$  – освещенность, Вт/мм<sup>2</sup>;  $E$  – энергия электронов, ГэВ;  $i$  – ток, А;  $R$  – радиус орбиты, м;  $H$  – магнитное поле, кЭ;  $L$  – расстояние от точки излучения до точки наблюдения, м. Ток на орбите связан с числом частиц  $N$ :  $i = 1,6 \cdot 10^{-19} N \omega_0$ , где  $\omega_0$  – частота обращения, Гц. Спектральная освещенность – это освещенность в относительном интервале  $\Delta\lambda/\lambda$  на данной длине волны, Вт/мм<sup>2</sup>:

$$\varepsilon_\lambda = 5,9 \frac{E^2 i}{\lambda L^2} \eta \left( \frac{\lambda}{\lambda_c} \right) \nu^{-1} \left( \frac{\lambda}{\lambda_c} \right) \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \quad (1.4)$$

где  $\lambda$  выражено в нм,  $E$  – в ГэВ,  $i$  – в А,  $L$  – в м;  $\eta(\lambda/\lambda_c)$  и  $\nu(\lambda/\lambda_c)$  – универсальные спектральная и угловая функции (рис. 1.2).

*Мощность пучка СИ*, просуммированная по спектру и проинтегрированная по вертикальному углу, излучаемая в горизонтальный угол, Вт/мрад:

$$W = 14E^4 i/R = 0,42HE^3. \quad (1.5)$$

Соответственно спектральная мощность

$$W_\lambda = 4,86 \frac{iE}{\lambda} \eta \left( \frac{\lambda}{\lambda_c} \right) \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \quad (1.6)$$

*Полный поток фотонов* всех энергий, излучаемый в горизонтальный угол, фотон/(с·мрад):

$$N = 1,3 \cdot 10^{17} Ei. \quad (1.7)$$

Спектральный поток фотонов на данной длине волны в относительный интервал длин волн  $\Delta\lambda/\lambda$ , фотон/(с·мрад):

$$N_\lambda = 2,46 \cdot 10^{16} iE\eta(\lambda/\lambda_c) \Delta\lambda/\lambda. \quad (1.8)$$

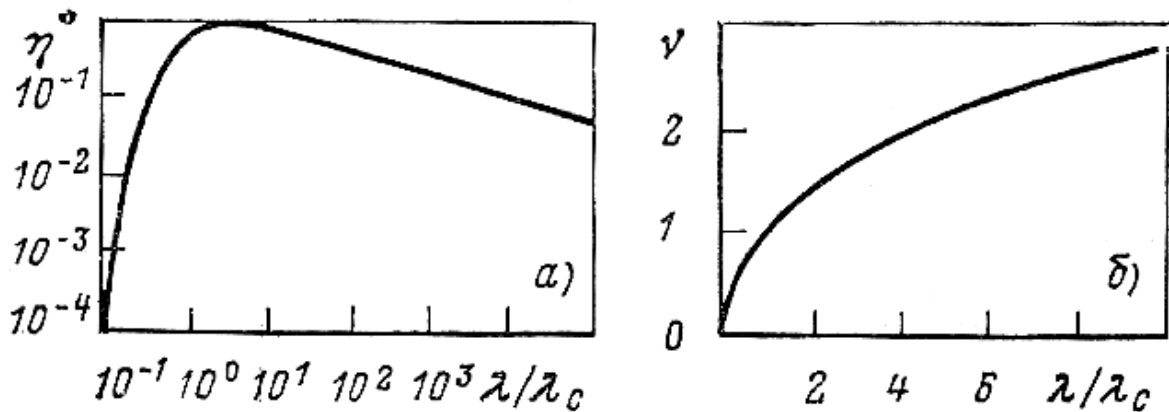


Рис. 1.2. Универсальные функции:  $\eta(\lambda/\lambda_c)$ , определяющая спектральное распределение СИ (а), и  $\nu(\lambda/\lambda_c)$ , определяющая ширину углового распределения СИ (б)

*Угловое распределение* для критической длины волны, определяемое углом в миллирадианах:

$$\psi(\lambda_c) = 0,82/E. \quad (1.9)$$

При  $\lambda \gg \lambda_c$  этот угол больше  $\psi(\lambda_c)$  и определяется длиной волны СИ и радиусом орбиты:

$$\psi(\lambda) = 0,66 (10\lambda/R)^{1/3} \quad (1.10)$$

При  $\lambda \ll \lambda_c$  угол определяется длиной волны и магнитным полем в точке излучения:

$$\psi(\lambda) = 5 \cdot 10^{-2} \sqrt{10\lambda H}. \quad (1.11)$$

Отношение  $\psi(\lambda)/\psi(\lambda_c)$  является универсальной функцией от  $\lambda/\lambda_c$ .

*Спектральная яркость источника*, равная числу фотонов, которые излучаются в единицу времени с единицы площади, зависит от размеров и углового разброса электронов в пучке:

$$B_\lambda = N_\lambda / \Delta_x \Delta_z \sqrt{\psi_\lambda^2 + (\Delta\Theta_z)^2} \quad (1.12)$$

где  $\Delta_x$  и  $\Delta_z$  – эффективные горизонтальный и вертикальный размеры пучка;  $N_\lambda$  – спектральный поток фотонов;  $\psi_\lambda = \psi(\lambda)$  – угловая расходимость СИ;  $\Delta\Theta_y$  – угловой разброс электронов в пучке по вертикали.

Размеры и угловой разброс электронного пучка мало влияют на суммарную интенсивность и спектральное распределение СИ, однако целый ряд важных характеристик источника зависит от параметра пучка. Например, угловая расходимость пучка при увеличении поперечных размеров пучка и разброса электронов увеличивается. Освещенность образца при этом уменьшается. Все оценки справедливы для моноэнергетических электронов, т. е. для накопителей. Для синхротронов необходимо учитывать временную зависимость энергии электронов [3, 8].

*Временные характеристики СИ* связаны с типом машины. На синхротроне цикл ускорения, как правило, повторяется с частотой 50 Гц, и с такой же частотой повторяются пакеты импульсов СИ, промодулированные внутри пакетов с частотой обращения электронов на орбите  $\omega_0 = c/2\pi R$ . Длина сгустка электронов на орбите определяет длительность этого минимального импульса, которая достигает сотен пикосекунд. Если на орбите несколько сгустков, то частота повторения будет кратной частоте обращения  $\omega' = n\omega_0$ , где  $n$  – число сгустков.

В накопителях электроны живут на орбите несколько часов. Здесь важно учесть длину сгустка, достигающую нескольких сантиметров (длительность до 100 пс), число сгустков на орбите, частоту обращения электрона и постепенное снижение интенсивности импульсов СИ из-за потери частиц с орбиты.

*Поляризационные характеристики СИ.* Напомним, что компонента линейной поляризации с электрическим вектором, перпендикулярным плоскости орбиты ( $\pi$ -компонента), имеет характерное угловое распределение с минимумом в плоскости орбиты. Компонента с электрическим вектором, параллельным плоскости орбиты ( $\sigma$ -компонента), имеет максимум в плоскости орбиты. Непосредственно в плоскости орбиты излучение почти полно-



стью линейно поляризовано. Вырезая излучение в плоскости орбиты, можно получить линейную поляризацию, достигающую 98 %. Усредненная по всем углам и длинам волны степень линейной поляризации все еще очень высока и достигает 75 %. В выражении для линейной поляризации

$$\frac{I_{\sigma} - I_{\pi}}{I_{\sigma} + I_{\pi}} = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} \quad (1.13)$$

$I_{\sigma}$ ,  $I_{\pi}$  – интенсивность компонент с электрическим вектором в плоскости и перпендикулярно плоскости орбиты. В ряде работ  $I_{\sigma}$  обозначается как  $I_{\parallel}$ , а  $I_{\pi}$  как  $I_{\perp}$ . Степень поляризации является функцией длины волны и угла и может быть рассчитана по теоретической формуле

$$P(\lambda, \psi) = \frac{I_{\sigma} - I_{\pi}}{I_{\sigma} + I_{\pi}} = \left\{ K_{2/3}^2 - \left[ \frac{(\gamma\psi)^2}{1 + (\gamma\psi)^2} \right] K_{2/3}^2 \right\} / \left\{ K_{2/3}^2 + \left[ \frac{(\gamma\psi)^2}{1 + (\gamma\psi)^2} \right] K_{1/3}^2 \right\}; \quad (1.14)$$

обозначения те же, что и в (1.1). Между колебаниями векторов  $\sigma$ - и  $\pi$ -компонент существует сдвиг по фазе, который равен  $-\pi/2$  для излучения электронов выше плоскости орбиты (т. е. излучение должно быть циркулярно поляризовано с левым вращением) и  $+\pi/2$  для излучения ниже плоскости орбиты (т. е. излучение поляризовано с правым вращением). Важной характеристикой СИ наряду со степенью линейной поляризации является степень циркулярной поляризации

$$Q = \pm \frac{2\sqrt{I_{\sigma}I_{\pi}}}{I_{\sigma} + I_{\pi}} \quad (1.15)$$

при этом «плюс» соответствует излучению выше плоскости орбиты, а «минус» – ниже. На рис. 1.3 в качестве при-

мера поляризационных характеристик СИ приведены рассчитанные по известным формулам угловые распределения интенсивности  $\sigma$ - и  $\pi$ -компонент ( $I_{\parallel}$  и  $I_{\perp}$ ) для накопителя DORIS 3,5 ГэВ. Наряду с угловой зависимостью линейной и циркулярной поляризации мы видим, что при увеличении энергии кванта СИ диаграмма его направленности становится более острой.

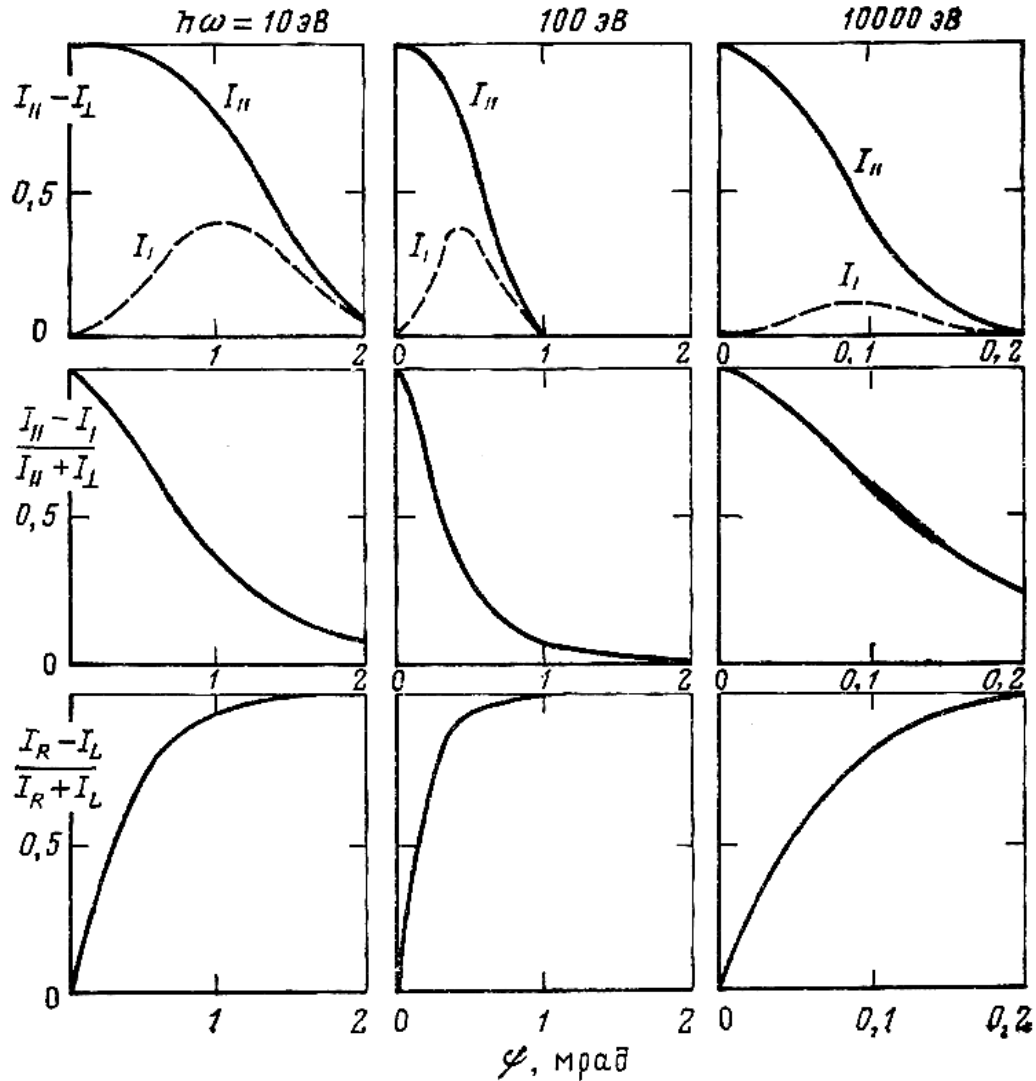


Рис. 1.3. Рассчитанное угловое распределение интенсивности компонент линейной поляризации для электрического вектора, параллельного плоскости орбиты  $I_{\parallel}$  и перпендикулярного  $I_{\perp}$ , и круговой левой  $I_L$  и правой  $I_R$  поляризации для накопителя DORIS при энергии электронов 3,5 ГэВ для трех значений энергии фотонов  $\hbar\omega$  (по данным [8])

*Ондуляторное излучение.* Мы уже говорили о том, что установка в прямолинейные промежутки ускорителей и накопителей ондуляторов и виглеров позволяет получить более высокоэнергетическое, на несколько порядков более интенсивное излучение.

Ондуляторное излучение обладает уникальными поляризационными свойствами, например, спиральный ондулятор позволяет быстро менять правую круговую поляризацию на левую. Ondуляторное излучение обладает пространственной дисперсией, что позволяет получить монохроматическое излучение в широкой спектральной области (до рентгеновской без монохроматора). Свойством пространственной монохроматичности обладает ондулятор с большим числом элементов периодичности  $K \gg 1$ .

Под углом  $\Theta$  к оси ондулятора излучение наблюдается в малом интервале длин волн

$$\Delta\lambda/\lambda \cong 1/K \quad (1.16)$$

относительно длины волны

$$\lambda = \lambda_{\min} (1 + \Theta^2 \gamma^2), \quad \Theta \ll 1 \quad (1.17)$$

Угловое распределение интенсивности СИ в плоскости колебаний частицы характеризуется наличием двух минимумов под углами  $\Theta = 1/\gamma$ . Следует подчеркнуть, что такими же свойствами обладает угловое распределение мгновенной интенсивности СИ. Однако вследствие усреднения по периоду вращения электрона наблюдение такой зависимости на пучках СИ затруднительно.

В дипольном приближении форма спектра излучения, проинтегрированного по всем углам, специфична для каждого ондулятора и не зависит от поля в ондуляторе. При  $K \gg 1$  спектр СИ характеризуется резким обрывом на длинах волн  $\lambda \leq \lambda_{\min}$ .

Подводя итоги, следует сказать, что возможности использования СИ в эксперименте обусловлены совокупностью следующих свойств этого излучения:

1. СИ является практически единственным доступным источником, обладающим значительной интенсивностью и непрерывным спектром в вакуумной ультрафиолетовой и рентгеновской областях спектра.

2. СИ является единственным интенсивным источником в вакуумной ультрафиолетовой и рентгеновской областях с высокой и хорошо известной степенью поляризации, как линейной, так и круговой.

3. Спектральное и угловое распределение излучения электронов, а также поляризации могут быть рассчитаны с высокой точностью.

4. Благодаря острой направленности СИ эксперименты можно проводить на большом расстоянии от источника в зоне малой радиационной опасности, с развитой системой дифференциальной откачки в канале.

5. Источники СИ позволяют получать мощные сверхкороткие импульсы длительностью до 100 пс и проводить кинетические измерения в широком диапазоне времен.

6. Та особенность, что источник сам движется со скоростью, близкой к скорости света, позволяет построить специальные устройства, повышающие интенсивность проходящего СИ в точке, что особенно важно для применения СИ в нелинейной оптике.

7. Высокий вакуум в источнике, т. е. в камере синхротрона или накопителя  $10^{-7}$  Па, дает важное преимущество по сравнению с другими (например, газоразрядными) источниками, позволяя получать сверхвысокий вакуум в рефлектометре  $10^{-9}$  Па, что важно в физике поверхности.

8. Использование ондуляторов и виглеров (сверхпроводящих «змеек») позволяет на несколько порядков повысить спектральную мощность излучения и сделать его более высокоэнергетическим.

9. Использование пространственной монохроматичности ондуляторного излучения позволяет получить моно-

хроматическое излучение во всем диапазоне СИ без использования диспергирующих устройств.

10. Использование спиральных ондуляторов позволяет получить поляризационные характеристики (круговая поляризация), удобные для измерений кругового дихроизма и оптической активности.

## **1.2. Источники и каналы СИ**

**Источники.** Интерес к СИ обусловлен тем, что источники СИ предоставляют экспериментаторам пучки интенсивного с непрерывным спектром, высококоллимированного, поляризованного излучения, характеристики которого хорошо предсказуемы теоретически.

Первыми источниками СИ были синхротроны. Они сыграли важную историческую роль – на них было обнаружено синхротронное излучение, исследованы его основные характеристики, начаты (и идут до сих пор) эксперименты по использованию СИ. Однако накопители как источники СИ имеют серьезные преимущества перед синхротронами, в частности благодаря возможности длительного использования излучения моноэнергетических электронов. На синхротроне в отличие от накопителя в каждом цикле ускорения необходимо выделять временной участок, на котором электроны можно считать достаточно моноэнергетическими. Это существенно снижает эффективность использования синхротрона в качестве источника. Есть и другие важные преимущества у накопителей как источников СИ, связанные с меньшим сечением пучка электронов, возможностью накопления большего числа частиц на орбите, более высоким вакуумом ( $10^{-7}$  Па), более низким радиационным фоном вокруг накопителя, что позволяет располагать аппаратуру в непосредственной близости от источника СИ, и др.

Будущее, конечно, за накопителями – именно на основе накопителей созданы и разрабатываются специализированные источники СИ. В табл. 1.1 даны характеристики действующих источников СИ (синхротронов и накопителей) у нас в стране. Мы не будем останавливаться на особенностях конструкции собственно источников СИ — ускорителей и накопителей, так как они достаточно подробно описаны в учебниках по технике ускорителей, а остановимся на технике использования СИ.

**Каналы СИ на синхротронах.** Использование специфических свойств СИ требует создания специальных установок на ускорителях и накопителях. Познакомимся с каналами СИ и их оснащением. Общее требование ко всем каналам на синхротронах и накопителях – это надежная защита вакуума в камерах источников СИ. В зависимости от области спектра (рентгеновская с длиной волны короче 0,5 нм, низкоэнергетическая, рентгеновская, вакуумная ультрафиолетовая, видимая или инфракрасная) каналы подразделяют на невакуумированные и вакуумированные. Для вывода излучения в рентгеновской области спектра ( $\lambda < 0,5$  нм) в качестве выходного окна используется бериллиевая фольга толщиной 100 – 300 мкм, само излучение далее распространяется в атмосфере или по каналу, отделенному по вакууму от источника СИ (форвакуумные каналы). В видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра используются окна из стекла, кварца, кристаллов.

**Таблица 1.1. Источники синхротронного излучения в РОССИИ**

| Источник      | $E$ , ГэВ | $R$ , м | $i$ , мА | $\lambda_c$ , нм | Области применения СИ  |
|---------------|-----------|---------|----------|------------------|--|
| 1. Накопители |           |         |          |                  |  |
| ВЭПП-4        | 5,5       | 14,0    | 20       | 0,047            | Лазер на свободных электронах (ЛСЭ), ондуляторное излучение, рентгеновская топография, медицинская диагностика и др.   |
| ВЭПП-3        | 2,2       | 6,15    | 50       | 0,3              | EXAFS–спектроскопия, ЛСЭ, оптический клистрон, ондуляторное излучение, рентгеновская топография, малоугловая дифрактометрия, мессбауэровская дифрактометрия, рентгеновская спектроскопия, спектроскопия с временным разрешением, медицинская диагностика, элементный анализ, кинетика структурных изменений и др. (по состоянию на июль 1983 г.) |
| «Сибирь-1»    | 0,45      | 1,0     | 100      | 6,13             | Фотоэлектронная спектроскопия, ВУФ-спектроскопия, люминесценция, радиометрия, рентгеновская литография и др.   |
| «Сибирь-2»    | 2,5       |         | 300      | 0,17             | ВУФ-спектроскопия, малоугловая дифрактометрия, рентгеноструктурный анализ, рентгеновская топография и микро-томография, белковая кристаллография, EXAFS-спектроскопия, рентгеновская кристаллография   |
| 2. Ускорители |           |         |          |                  |  |
| «Сириус»      | 1,2       | 4,2     | 20       | 1,4              | Ондуляторное излучение, фотоэлектронная спектроскопия, материаловедение, физика поверхности  |
| ФИАН «Пахра»  | 1,3       | 4,0     | 100      | 1,0              | ЛСЭ, ондуляторное излучение, физика твердого тела, люминесценция, атомная и молекулярная спектроскопии, фотохимия, радиометрия   |
| ФИАН С-60     | 0,68      | 2,0     | 10       | 3,5              | Спектроскопия твердого тела, атомная и молекулярная спектроскопии, фотохимия, рентгеновская литография, радиометрия и др.  |

*Примечание.* «Сибирь-1» – первый в стране специализированный источник синхротронного излучения Института атомной энергии им. И. В. Курчатова; ВЭПП-2М, ВЭПП-3, ВЭПП-4 – накопители Института ядерной физики СО АН СССР; Н-100 – накопитель Харьковского физико-технического института; АРУС – синхротрон Ереванского физического института; «Сириус» – синхротрон Томского политехнического института; ФИАН «Пахра» и ФИАН С-60 – синхротроны Физического института АН СССР им. П. Н. Лебедева.

В вакуумной ультрафиолетовой и мягкой рентгеновской областях ( $\lambda > 0,5$  нм) излучение выводится через вакуумированные светопроводы, при этом камера источника через канал непосредственно соединяется с экспериментальным объемом (монокроматором, камерой образца).

Рассмотрим устройство типичного вакуумного канала СИ (рис. 1.4). Давление в ускорителях достигает  $10^{-5}$ , а в накопителях  $10^{-7}$  Па. Канал, во всяком случае, должен быть присоединен к источнику СИ так, чтобы не ухудшить вакуум в самом источнике, т. е. в камере ускорителя или накопителя. Поэтому канал по степени откачки в своей начальной части должен соответствовать источнику. При применении дифференциальной откачки степень откачки на выходе канала может быть существенно ниже.

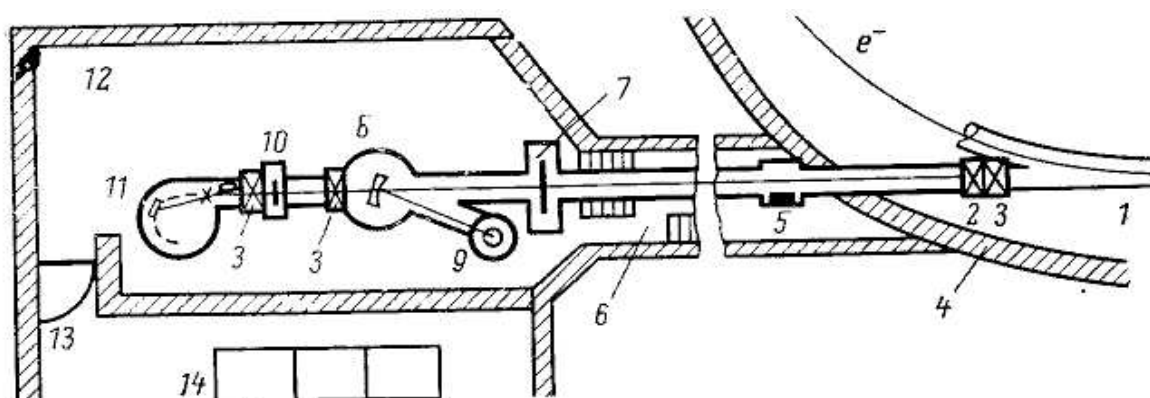


Рис. 1.4. Первый вакуумный канал СИ на DESY:

1 – камера синхротрона; 2 – быстрый автоматический вентиль; 3 – вакуумные вентили; 4 – стена зала ускорителя; 5 – вентиль радиационной защиты; 6 – туннель светопровода (около 40 м); 7 – модулятор; 8 – монохроматор Водсворта; 9 – рефлектметр; 10 – держатель фильтров; 11 – спектрограф скользящего падения; 12 – зал эксперимента; 13 – вход с блокировкой; 14 – аппаратура управления и место экспериментатора.

Основным элементом канала является вакуумированный светопровод, ось которого выставляется по касательной к орбите электрона. Для юстировки канала при выключенном ускорителе, что особенно важно на синхротронах из-за высокого радиационного фона ускорителя) камера должна иметь второе окно для юстировки канала по лазеру. Направление луча лазера совмещается с на-



правлением пучка СИ, и далее при выключенном источнике СИ канал и спектральные приборы выставляются по лазеру. Вакуумированный светопровод оснащен диафрагмами, убирающими СИ, отразившиеся от стенок канала. В начальной части канал должен иметь быстродействующий аварийный вентиль. Вентиль должен автоматически закрываться при ухудшении вакуума в канале и приводиться в действие в зависимости от показаний датчиков, находящихся в канале СИ.

Здесь же в зале ускорителя на уровне стены радиационной защиты должен находиться и затвор радиационной защиты (лучевой затвор). Этот затвор защищает канал от радиационного фона при юстировке и настройке аппаратуры в канале. Радиационный затвор представляет собой свинцовый блок,двигающийся в канал и перекрывающий пучок СИ.

Длина каналов сильно варьируется, например: первый у нас в стране ВУФ-канал СИ (1968 г.) на синхротроне ФИАН С-60 был длиной около 4 м, канал СИ на синхротроне «Пахра» около 25 м, на синхротроне DESY – 40 м. Такая большая удаленность спектральных приборов от источника излучения связана, прежде всего, с необходимостью защиты экспериментальной установки от радиационного фона, который на синхротронах весьма высок. Понятно, что такое удаление спектрального прибора от источника света возможно благодаря острой направленности СИ. При удалении на 40 м размер видимого пятна СИ на синхротроне DESY достигает по вертикали 4 см.

Каналы СИ оснащаются, как правило, модуляторами и датчиками монитора. Модулятор используется для модулирования СИ с частотой, отличной от частоты, вызывающей максимальные помехи в регистрирующей и усиливающей аппаратуре (на DESY 25 Гц при частоте работы машины 50 Гц). Модулятор или прерыватель (механи-

ческий или электронный) служит также для выделения временного участка (порядка 5 мс при 50 Гц), на котором электроны можно считать достаточно моноэнергетическими (вершина синусоиды). Диск механического модулятора вращается синхронным мотором, причем по фазе это вращение согласуется с работой синхротрона. Сигнал с монитора используется как опорный сигнал для работы резонансных усилителей. Наряду с периодическим затвором-модулятором используют обычные оптические затворы, перекрывающие поток СИ.

Опорный сигнал может быть получен и другим способом. Так, например, в канал СИ может быть введен отражатель (зеркало или сетка), позволяющий часть излучения пучка вывести на приемник, который и дает сигнал, пропорциональный интенсивности СИ. Датчик опорного сигнала часто ставят после выходной щели монохроматора, чтобы получить сигнал, пропорциональный интенсивности падающего на образец монохроматического СИ. В качестве опорного сигнала используют также сигнал, пропорциональный числу электронов на орбите.

**Каналы на накопителях.** Как правило, каналы СИ откачиваются безмасляными вакуумными насосами. В начальной части канала, если этот канал СИ на накопителе, степень откачки должна быть не хуже чем  $10^{-7}$  Па. Для соединения фланцев отдельных частей светопровода и узлов канала используют уплотнения, рассчитанные на сверхвысокий вакуум и допускающие прогрев системы. Для откачки применяют турбомолекулярные, сорбционные, магниторазрядные насосы. Число насосов и их расположение определяются свойствами канала: геометрией (длина, сечение, изгибы и пр.), материалами, натеканием на участке (например, проведение экспериментов, связанных с испарением вещества, впуском газа и т. п.).

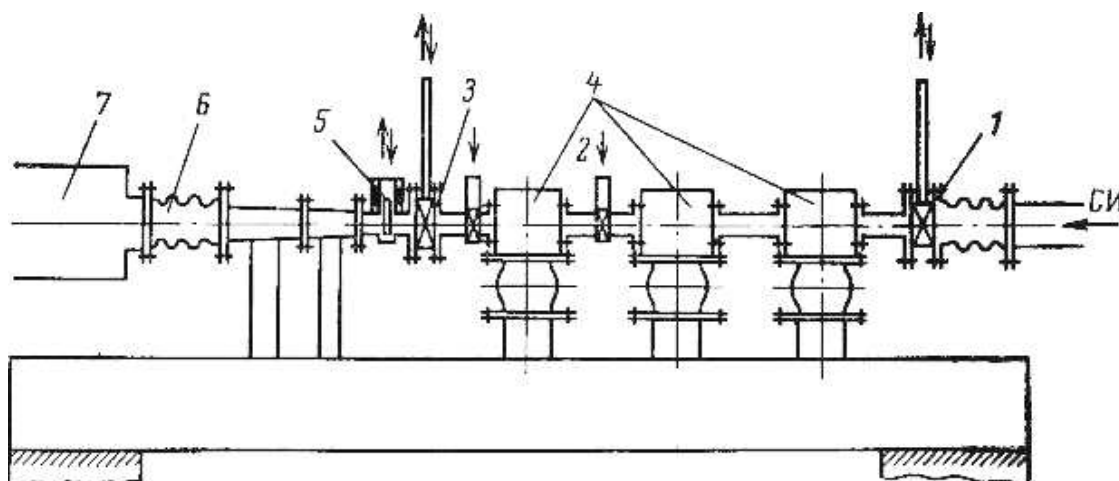


Рис. 1.5. Схема вакуумного канала для вывода вакуумного ультрафиолетового и низкоэнергетического рентгеновского излучений на накопителе ВЭПП-2М:

1-3 – вакуумные затворы; 4 – дифференциальная откачка; 5 – оптический ; затвор; 6 – сильфон; 7 – спектрометр

Дифференциальная откачка позволяет присоединять к накопителям ( $10^{-7}$  Па) экспериментальные установки с более низким вакуумом ( $10^{-3} - 10^{-4}$  Па). В качестве примера приведем схему вакуумного канала для вывода вакуумного ультрафиолетового и низкоэнергетического рентгеновского излучения накопителя ВЭПП-2М. На рис. 1.5 мы видим три секции дифференциальной откачки, каждая из которых включает в себя участок светопровода с малой проводимостью для вакуума, буферный объем, азотную ловушку, магниторазрядный насос. Участок канала содержит два вакуумных вентиля и два аварийных (с временем срабатывания 0,1 с). На выходе канала установлен промышленный спектрометр РСМ-500 с вакуумом  $\sim 10^{-3}$  Па.

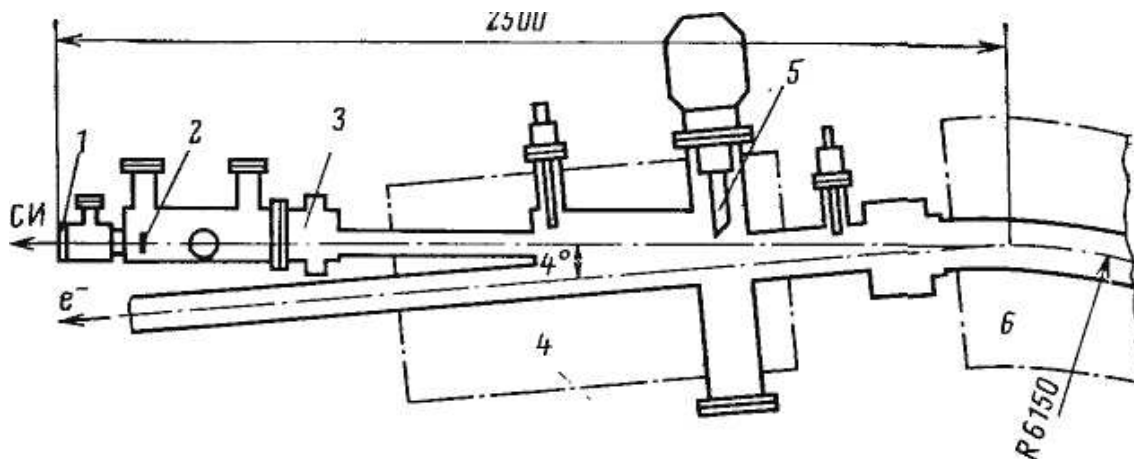


Рис. 1.6. Схема вывода рентгеновского синхротронного излучения на накопителе ВЭПП-3:

1 – выходное окно из Ве; 2 – фильтр; 3 – клапан; 4 – линза; 5 – зеркало; 6 – магнит

Для вывода синхротронного излучения с длиной волны меньше 0,5 нм используется канал с полным разделением по вакууму камеры накопителя и экспериментального объема. Излучение выводится через бериллиевую фольгу толщиной 100–300 мкм (рис. 1.6). Выходной отсек канала, содержащий окно из бериллия толщиной 150 мкм и магниторазрядный насос, подсоединяется через высоковакуумный клапан к основному каналу. Через выходное окно СИ выходит в форвакуумный объем, обеспечивающий дополнительную защиту камеры накопителя по вакууму при повреждении одной из фольг, и через вторую фольгу выходит в атмосферу. Перед выходной фольгой установлен также бериллиевый фильтр переменной толщины, уменьшающий тепловую нагрузку внешней фольги за счет поглощения длинноволнового излучения.

**Лаборатория СИ на синхротоне.** В качестве примера планировки установок для использования СИ на синхротроне опишем оптические каналы синхротрона «Пахра», сооруженные совместно. ФИАНом и МГУ (рис. 1.7). Комплекс установок включает каналы синхротронного и ондуляторного излучений. Для исследования ондуляторного излучения имеется канал с установкой спектральной аппа-

ратуры в самом зале ускорителя. СИ выведено в этом канале через кварцевое окно, и все исследования проведены в области прозрачности кварца.

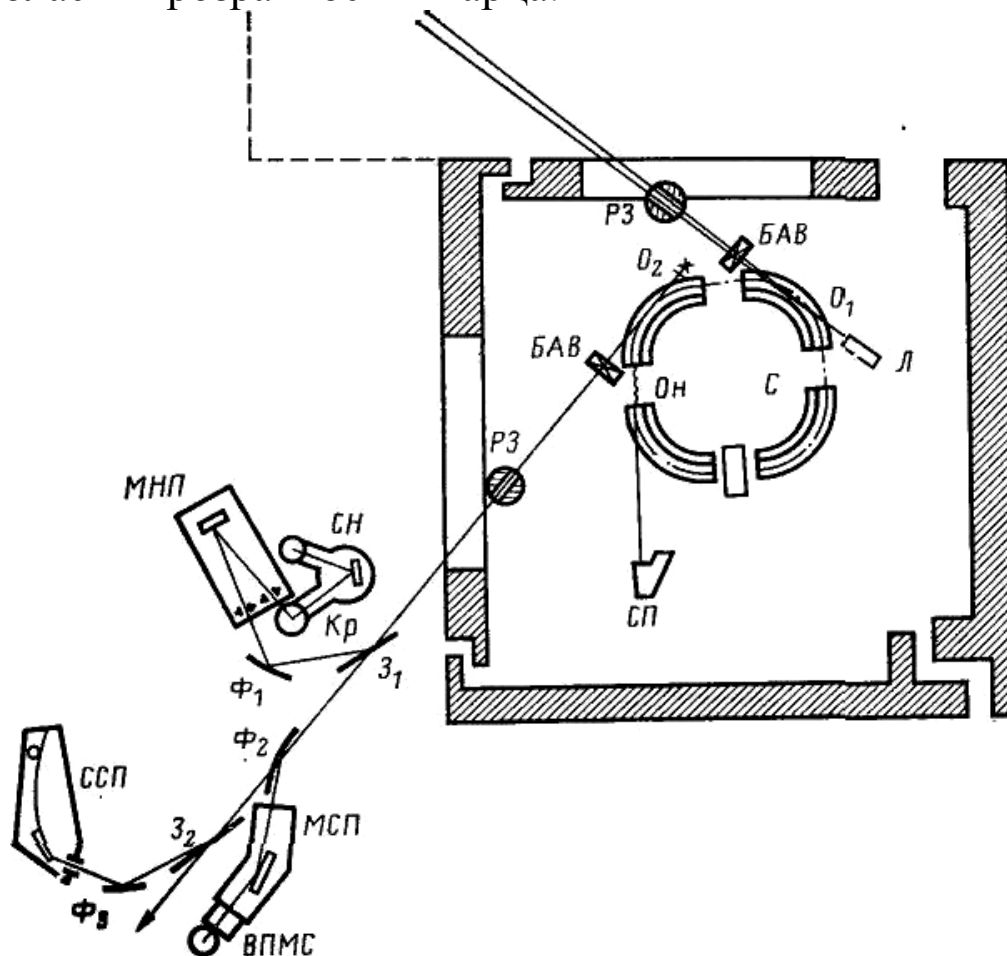


Рис. 1.7. Схема каналов СИ и ОИ на синхротроне «Пахра» (1985 г.): С — синхротрон; Он — ондулятор; СП — спектрограф в канале ондуляторного излучения; БАВ — быстродействующие автоматические клапаны; РЗ — затворы радиационной защиты;  $O_1$  и  $O_2$  — окна для опорного луча лазера или эталонного источника; Л — лазер;  $Z_1$ ,  $Z_2$  — отклоняющие зеркала;  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  и  $\Phi_3$  — фокусирующие зеркала; МНП — монохроматор нормального падения ВМР-2; Кр — криостат; СН — вторичный монохроматор по схеме Сейи—Намиоки; МСП — монохроматор скользящего падения; ВПМС — время-пролетный масс-спектрометр; ССП — спектрограф скользящего падения ДФС-451

Для вакуумного канала СИ существенно то, что эксперимент вынесен из зала ускорителя. Канал сквозной, т. е. предусмотрено окно  $O_1$  для введения опорного лазерного луча при юстировке аппаратуры или установки световых эталонных источников для радиометрических измерений. Канал соединяется с камерой синхротрона через быстро-

действующий автоматический вакуумный затвор (БАВ). В канале предусмотрено проведение нескольких экспериментов параллельно.

Распределение СИ по экспериментальным установкам осуществляется поворотными зеркалами со скользящим углом падения. В канале СИ установлены (и по мере необходимости могут быть заменены) следующие спектральные приборы: 1) монохроматор нормального падения на область 50 — 250 нм с гелиевым криостатом на выходе; 2) монохроматор скользящего падения конструкции ФТИ-АН СССР (на область 10 — 100 нм) с времяпролетным масс-спектрометром и ионизационной камерой для проведения абсолютных измерений; 3) спектрограф скользящего падения (на область 6 — 200 нм) для проведения спектроскопических измерений с фотографической регистрацией.

Для регистрации СИ применяют как фотографические, так и электрические методы. В первом случае применяют специальные пленки, чувствительные к вакуумному ультрафиолету. Для электрической регистрации СИ используют вторичные электронные умножители ВЭУ, каналные умножители, пропорциональные счетчики, а также закрытые фотоумножители с трансформирующим слоем флюоресцирующего вещества, например салицилата натрия.

Для измерения оптических характеристик веществ применяется метод монитора, в котором поток излучения разделяется на два: один из них используется как опорный сигнал  $I_0$ , второй измеряется уже после взаимодействия с веществом. Оба сигнала сравниваются в выходном регистрирующем устройстве, непосредственно связанном с ЭВМ для обработки данных эксперимента.

Все элементы канала, как вакуумные, так и оптические, управляются дистанционно. Однако при закрытых затворах радиационной защиты настройка и юстировка спектральных приборов могут производиться и при работающем ускорителе.

На схеме оптических каналов синхротрона «Пахра» мы видим важный элемент канала — отклоняющее зеркало. Как известно, отражательная способность при переходе к вакуумной ультрафиолетовой области и по мере увеличения энергии кванта быстро падает. Однако для больших углов (около  $80^\circ$ ), т. е. для «скользящего» отражения, коэффициент отражения еще достаточно высок. Поэтому отклоняю-

щие зеркала выставляются под углом скользящего падения и могут использоваться для распределения СИ по разным установкам. При этом углы отклонения составляют около  $14^\circ$ . Нужно отметить еще одну особенность таких зеркал. Для высокоэнергетических квантов с энергией больше определенного порога отражение быстро падает. Поэтому отражательные зеркала служат одновременно и пороговыми фильтрами, отсекающими высокоэнергетическую, часть излучения. Эти зеркала устроены так, чтобы отражающее зеркало могло быть выведено из потока СИ и излучение могло пройти к другим установкам. И хотя на оптических каналах синхротрона «Пахра» можно вести несколько экспериментов, возможности синхротрона как источника СИ далеко не исчерпаны. В действующем канале дополнительно можно установить новые приборы, во втором канале с выводом излучения во второй экспериментальный зал также - можно установить целый ряд установок.

Примером канала, на котором можно проводить более десяти экспериментов, является первый канал СИ на синхротроне DESY. На рис. 1.8 представлена схема двух экспериментальных залов со спектральной аппаратурой. Длина канала СИ около 40 м. Мы видим зеркала, которые позволяют отклонять пучок СИ в вертикальном и горизонтальном направлениях. Эти каналы оснащены всеми теми элементами, о которых мы говорили в начале параграфа. Здесь мы видим и модулятор, и зеркала, и вентили, и отклоняющие и фокусирующие зеркала, и вакуумные насосы, и элементы радиационной защиты. Этот сложный измерительный комплекс возник в результате развития первого канала СИ на DESY, о котором мы уже говорили. Оба спектральных прибора первого канала (водсвортовский монохроматор и роуландовский спектрограф) сохранились и на этой схеме. К спектральным приборам, установленным в каналах СИ «Пахра» и DESY, мы еще вернемся.

**Ондулятор.** Важным элементом источника СИ является ондулятор, позволяющий получить более высокоэнергетическое излучение при той же энергии электронов в ускорителе или накопителе. Размещение ондулятора в прямолинейном промежутке синхротрона или накопителя по-

звояет получить значительно более интенсивное излучение по сравнению с обычным СИ.

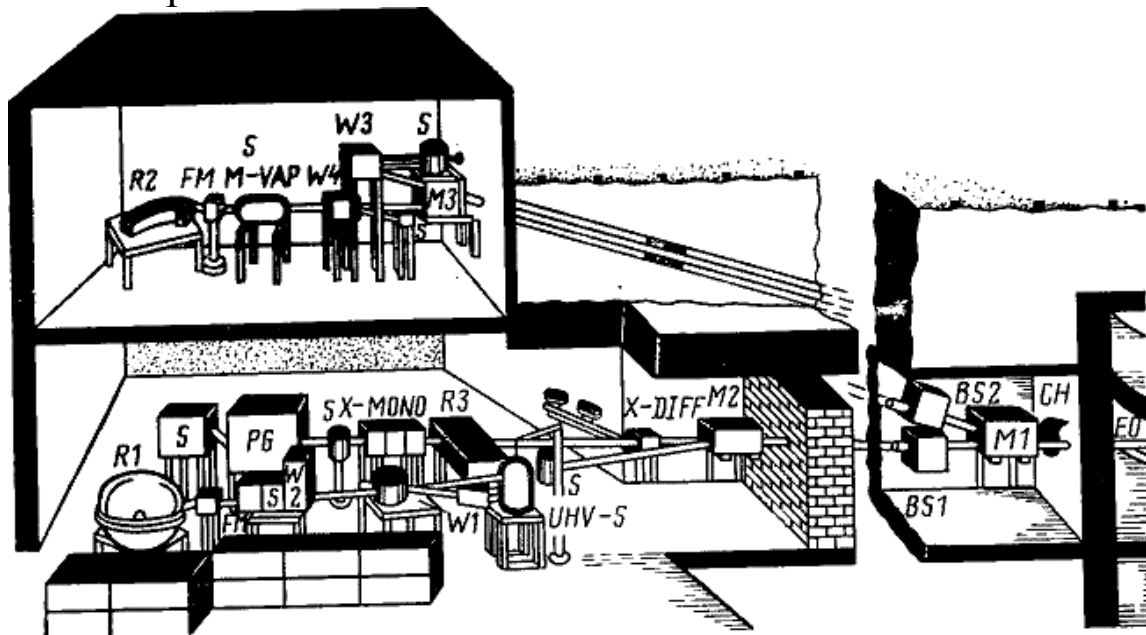


Рис. 1.8. Схема одного из каналов СИ на электронном ускорителе DESY:

*EO* — орбита электронов; *M1—M3* — зеркала; *BS1, BS2* — вентили радиационной защиты; *X-DIFF* — рентгеновский дифрактометр; *S* — сверхвысоковакуумные камеры для образцов (рефлектометры, криостаты); *FM*—фокусирующее зеркало; *R1—R3* — роуландовские спектрографы; *PG* — спектрограф *DESY*; *X-MONO* — рентгеновский монохроматор; *SM=VAP* — камера для паров металлов; *W1—W4* — водсвортовские монохроматоры; *CH* — модулятор

Ондуляторное излучение обладает уникальными поляризационными свойствами, например, в спиральном ондуляторе простым переключением тока в магнитных обмотках можно правую круговую поляризацию изменить на левую. Полезность пространственной дисперсии ОИ для спектроскопии трудно переоценить. Фактически впервые в этой области спектра построен источник, позволяющий получить монохроматическое излучение без диспергирующего элемента.

В качестве примера опишем канал ОИ синхротрона «Пахра». Именно на этом канале впервые наблюдалось ОИ из циклического ускорителя. Ондулятор, установленный в прямолинейном промежутке синхротрона, имеет 20 элементов периодичности. Длина каждого элемента 4 см. Магнитное поле создается одновитковой плоской обмоткой, содержащей нечетное число последовательно соединенных па-



раллельных проводников, ориентированных перпендикулярно оси ондулятора. Обмотка размещена в пазах магнитопровода, выполненного в виде ферромагнитной гребенки. В условиях эксперимента поперечное магнитное поле ондулятора изменяется вдоль оси пучка по гармоническому закону с амплитудой  $H_{\max}=360$  Э, удовлетворяющей условию дипольности излучения.

Поскольку эксперимент проводился при сравнительно низкой энергии электронов в ускорителе около 150 МэВ, ОИ лежало в видимой и ультрафиолетовой областях спектра и регистрировалось на фотопластинке. ОИ фокусировалось кварцевым объективом на входную щель кварцевого спектрографа ИСП-22. В этом эксперименте были получены спектрально-угловые характеристики ОИ в диапазоне 200—500 нм.

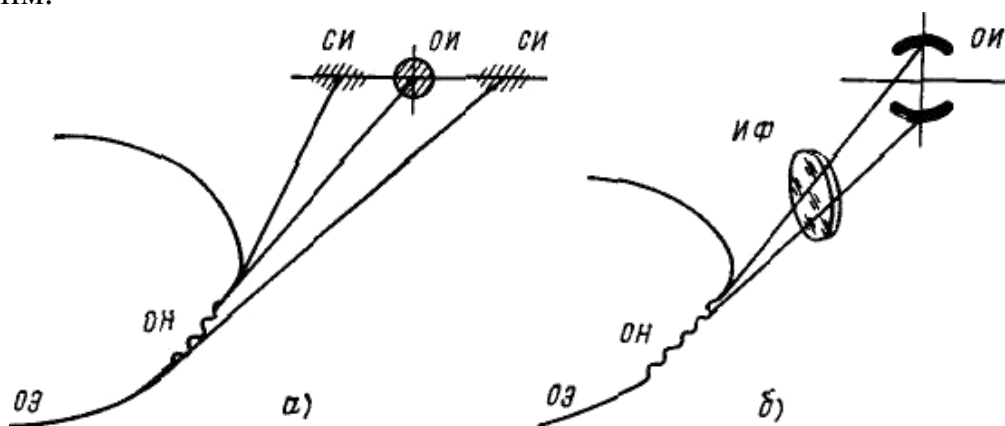


Рис. 1.9. Схема эксперимента, в котором впервые зарегистрировано ОИ из циклического ускорителя:

*а* — без включенного ондулятора *Он* центральное пятно ОИ по оси ондулятора отсутствует и регистрируется только СИ из поворотных магнитов; *б* — схема эксперимента по проверке пространственной монохроматичности ОИ; ИФ — интерференционный фильтр; ОЭ — орбита электронов

Одним из наиболее интересных свойств ОИ является пространственная монохроматичность [4], позволяющая строить спектральные приборы нового типа без диспергирующих элементов со сканированием в широчайшей области спектра. Для проверки этого свойства был проведен эксперимент (рис. 1.9). На пути пучка ОИ был установлен интерференционный фильтр с узкой полосой пропускания. Монохроматическое излучение, прошедшее через фильтр, дало на фотопластинке изображение двух полуколец, что убедительно подтвердило предсказанную теоретически пространственную монохроматичность.

Мы описали первые эксперименты по исследованию ОИ. В настоящее время ОИ исследуется не только на синхротроне «Пахра», но и на томском синхротроне «Сириус», на накопителях в Новосибирске.

В 1979 г. получены первые результаты по исследованию ОИ из сверхпроводящей «змейки» (виглера), установленной на накопителе ВЭПП-3. Использование сверхпроводящих магнитов позволило получить в виглере поля до 60 кЭ и достичь экстремальных характеристик.

**Лаборатория СИ на накопителе.** Выше мы уже говорили об организации экспериментов с СИ на синхротронах, однако в настоящее время основными источниками СИ стали накопители. Уже давно используется СИ накопителей электронов и позитронов со встречными пучками, построенных для нужд физики высоких энергий. Однако в последнее время во всем мире строятся накопители электронов исключительно как специализированные источники СИ. Примерами таких источников являются TANTALUS-I в Висконсинском университете (США), накопитель INS—SOR в Токийском университете, источник СИ в Западном Берлине и др. Значительно большие возможности для проведения экспериментов с СИ предоставляются на специализированных источниках, конструкция которых обеспечивает лучшие возможности для вывода пучков СИ. На таком специализированном источнике может быть более 10 каналов СИ (накопитель BESSY в Западном Берлине).

На накопителях требования к вакууму в каналах более жесткие –  $10^{-7}$  Па. Однако накопители как источники СИ существенно удобнее: больший ток, меньшее сечение пучка электронов, существенно меньшая радиационная опасность. Уровень радиационной опасности настолько низок, что при локальной защите в плоскости орбиты можно проводить эксперимент в непосредственной близости к накопителю.

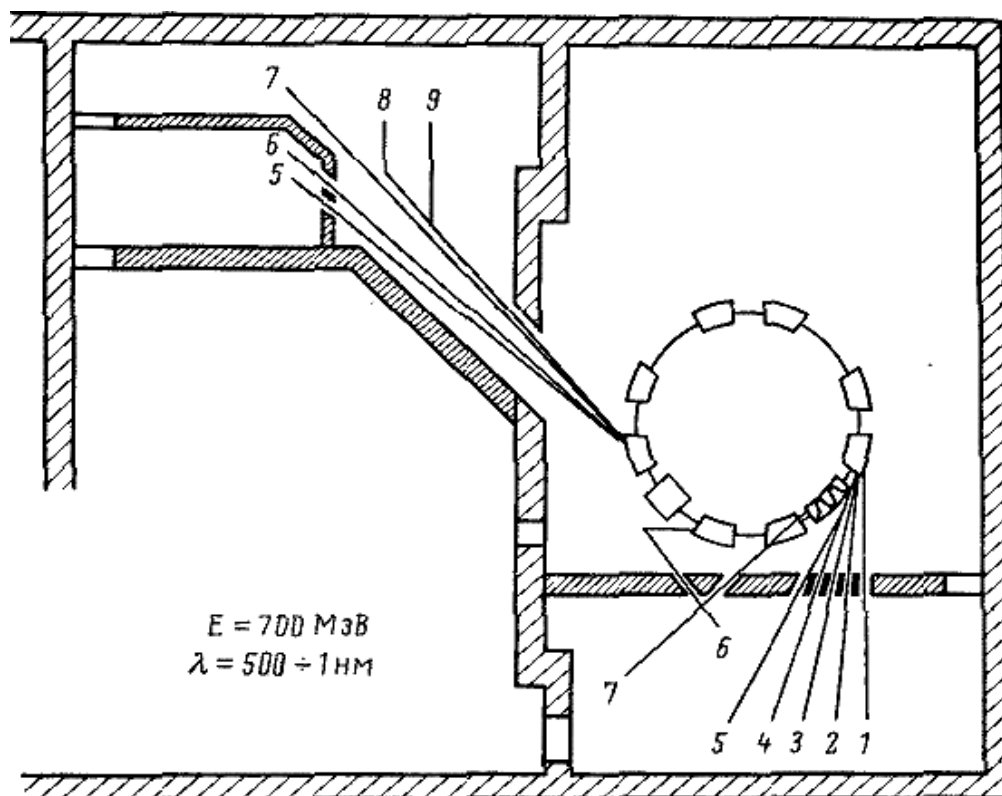


Рис. 1.10. Схема каналов СИ на накопителе ВЭПП-2М (1985 г.):

1—6 — станции рентгенолитографии, рентгеновской спектроскопии, спектроскопии с временным разрешением, ВУФ-спектроскопии и радиометрии; 7 — пучок ОИ из вилгера; 5—9 — станции рентгенолитографии, фотоэлектронной спектроскопии, ВУФ-спектроскопии и радиометрии

В качестве примера таких установок можно привести каналы СИ на накопителях ИЯФ СО АН СССР [14].

На накопителе ВЭПП-2М несколько каналов СИ (рис. 1.10). Спектроскопический канал, в котором установлен рентгеновский монохроматор РСМ-500, имеет три секции дифференциальной откачки, позволяющей работать на выходе канала с давлением порядка  $10^{-3}$  Па, имея на входе такой же вакуум, как в камере накопителя, т. е.  $10^{-7}$  Па. В другом канале этого же накопителя установлен монохроматор нормального падения, который используется, в частности, для эталонирования ВУФ-приемников. В каналах на ВЭПП-2М установлены аварийные вентили со временем срабатывания 0,1 с.

На другом накопителе ВЭПП-3 (рис. 1.11) с более высокоэнергетическим излучением ведутся работы главным образом в рентгеновской области спектра. На этом накопителе осуществлен вывод СИ через окно из бериллиевой фольги толщиной 100—300 мкм, установленной в два слоя с вакуумированием пространства между фольгами для защиты вакуума в камере накопителя в случае прорыва одного из слоев. На этом канале проведен цикл работ по рентгеноструктурным исследованиям в молекулярной биологии; мы вернемся к этим работам ниже. На этом же канале проводились и работы по исследованию вакуумной ультрафиолетовой люминесценции кристаллов при возбуждении рентгеновским СИ (см. §2.9).

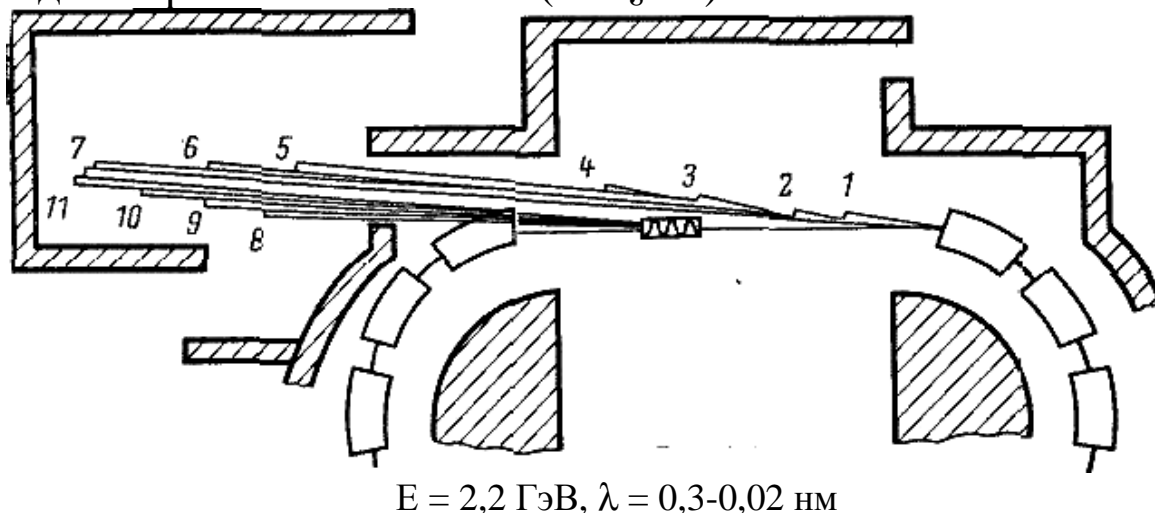


Рис. 1.11. Схема каналов СИ на накопителе ВЭПП-3:

1—4 — станции рентгеноструктурного анализа биологических объектов малоугловой дифрактометрии с миллисекундным временным разрешением, рентгеновского дифракционного кино для исследования кинетики структурных изменений, EXAFS-спектроскопии; 5—7 — станции рентгеновской топографии в белом свете и с монохроматическим излучением, установки для исследования рентгенолюминесценции с временным разрешением и для исследования спектров ЭПР с оптическим детектированием и временным разрешением; 8—11 — станции рентгенофлуоресцентного элементного анализа, медицинской диагностики, EXAFS-спектроскопии, ядерной спектроскопии (вывод СИ из виглера).

На новом накопителе ВЭПП-4 (рис. 1.12) также действуют каналы СИ, в частности оснащенные виглером. На накопителе ВЭПП-4 построен специальный экспериментальный зал (бункер) для работы с СИ. Здесь ведутся

работы по рентгеновской топографии, медицинской диагностике, EXAFS-спектроскопии, по рентгеноструктурному анализу, элементному анализу и др. — все в рентгеновской области спектра, так как ВЭПП-4 при 5,5 ГэВ — мощный рентгеновский источник СИ.

$E = 5,5-7$  ГэВ

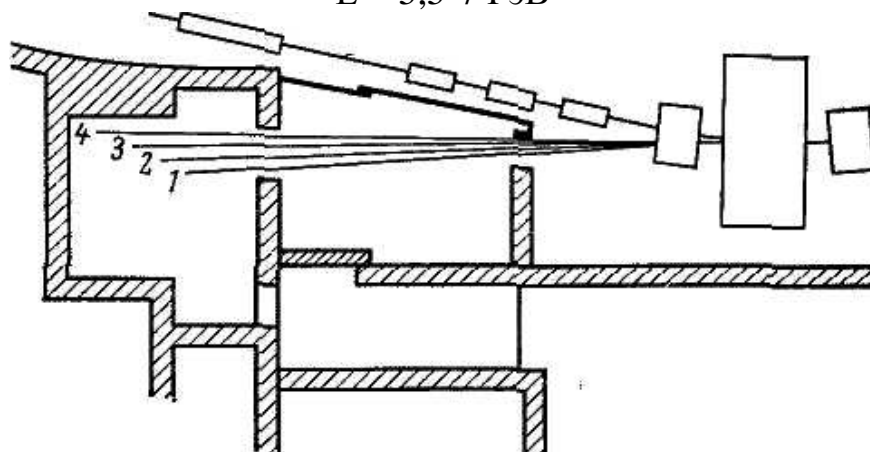


Рис. 1.12. Схема каналов СИ на накопителе ВЭПП-4:

1–4 – экспериментальные станции рентгеновской топографии, медицинской диагностики, EXAFS-спектроскопии, элементного анализа, рентгеноструктурного анализа (вывода СИ из виглера),  $\lambda = 1-0,005$  нм.

Источником СИ нового поколения является построенный в ИАЭ им. И. В. Курчатова специализированный источник «Сибирь-1», представляющий собой накопитель электронов на 450 МэВ. «Сибирь-1» – это источник вакуумного ультрафиолетового и низкоэнергетического рентгеновского излучения (рис. 1.13) [15]. В этом же комплексе позже будет запущен источник рентгеновского СИ «Сибирь-II» – накопитель электронов на энергию 2,5 ГэВ, инжектором для которого будет служить первый накопитель. На накопителе «Сибирь-1» установлен виглер с магнитным полем в точке излучения до 40 кЭ. На накопителе может быть до 15 каналов СИ. Часть каналов уже действует – это два канала для ВУФ-спектроскопии твердого тела и криокристаллов, метрологический канал, канал для фотоэлектронной спектроскопии, рентгенолитографический. Ис-

точник оснащен вычислительным комплексом. Эксперименты на нем отличает высокий уровень автоматизации.

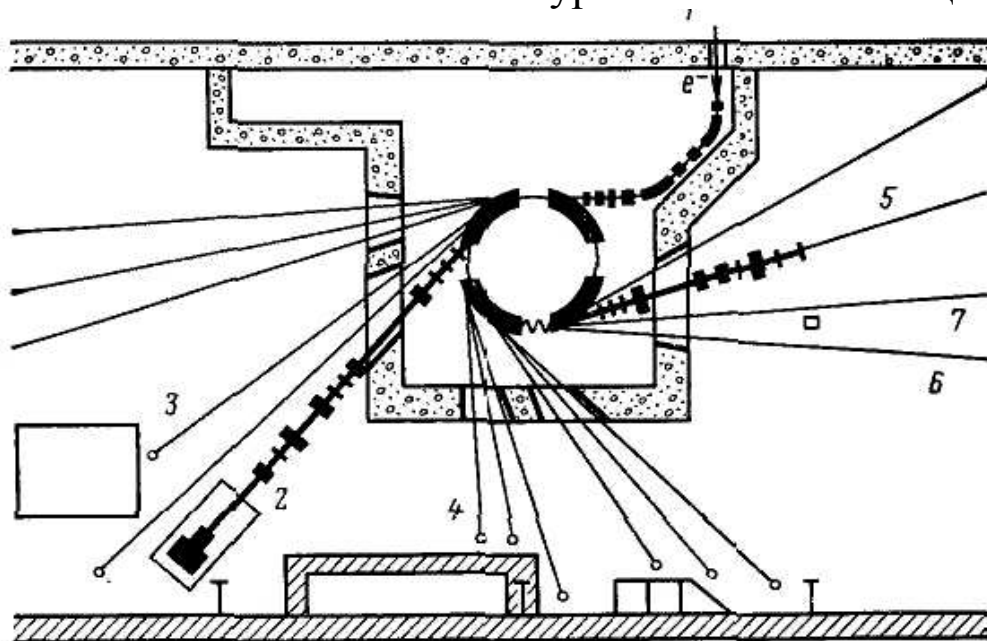


Рис. 1.13. Схема каналов СИ на специализированном источнике СИ — накопителе «Сибирь-I» (1990 г.):

1 – инжектор – линейный ускоритель; 2, 3 – каналы ВУФ-спектроскопии; 4 – метрологический канал; 5 – канал фотоэлектронной спектроскопии; 6 – канал рентгенографии; 7 – вывод пучка СИ из виглера.

Мини-ЭВМ каждой установки связана с вычислительным комплексом, что позволяет обрабатывать большие массивы экспериментальных данных. Ниже мы опишем некоторые экспериментальные установки этого источника.

### 1.3. Спектральные приборы в каналах СИ

Основными областями спектра, в которых наиболее эффективно применяется СИ, являются вакуумная ультрафиолетовая и рентгеновская области. В зависимости от областей спектра подразделяются и применяемые спектральные приборы: в вакуумной ультрафиолетовой области применяются монохроматоры с отражательными дифракционными решетками нормального падения и их модификации, в низкоэнергетической рентгеновской — скользя-

шего падения и частично кристаллические монохроматоры.

Для длин волн больше 30 нм решетки могут использоваться при нормальном падении. Для более коротких длин волн отражение при нормальном падении для всех материалов оказывается слишком низким, и для получения монохроматического излучения необходимо использовать скользящее падение.

В качестве примера приведем однометровый спектрометр скользящего падения, используемый на электронном синхротроне DESY (рис. 1.14). Спектрометр смонтирован по схеме Роуланда и предназначен для спектроскопии твердого тела в области 1–40 нм. В такой схеме пучок СИ падает на входную щель спектрометра после отражения от плоского зеркала. Такая схема, в которой на расширенную входную щель и далее на решетку падает параллельный пучок СИ, не является уже роуландовской. Схема не дает высокого разрешения (до 0,2 нм), но позволяет увеличить полезную интенсивность и избавиться от рентгеновского фона. Когда СИ падает непосредственно на входную щель спектрометра, возникает сильный фон из-за интенсивной высокоэнергетической компоненты СИ. Большого эффекта можно достичь, совместив фильтрацию (отражение) с фокусировкой СИ на входную щель спектрометра. При этом плоское зеркало заменяется на вогнутое, собирающее СИ на входную щель. При такой установке с фокусировкой на входную щель спектрометра разрешение улучшается в 10 раз (до 0,02 нм), а интенсивность спектра увеличивается почти в 10 раз. В этой схеме спектры второго порядка проявляются в области около 10 нм. В первой установке для выделения порядков дифракции применялись пленочные фильтры, а измерение поглощения проводилось при разной толщине, чтобы путем расчета коэффициента погло-

щения в зависимости от толщины пленки учесть наложение высших порядков.

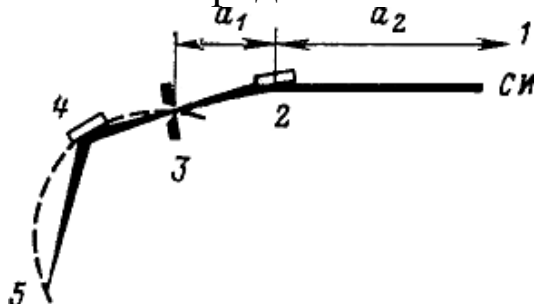


Рис. 1.14. Схема установки спектрографа скользящего падения в канале СИ:

1 — источник; 2 — фокусирующее зеркало; 3 — входная щель; 4 — решетка; 5 — круг Роуланда

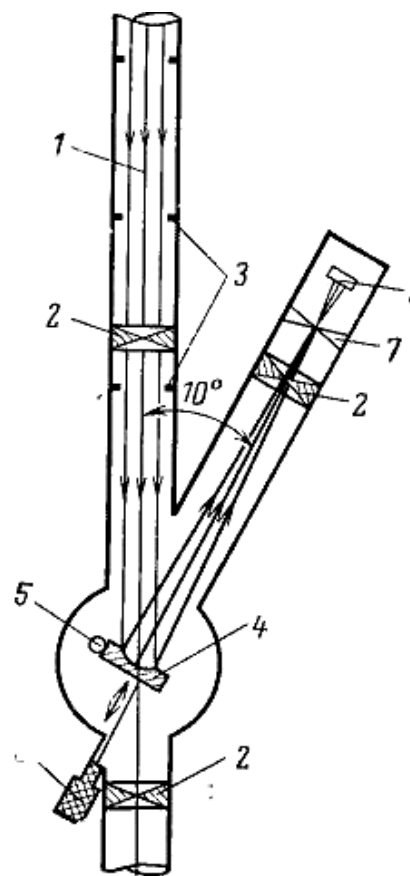


Рис. 1.15. Монохроматор Скибовского-Штейнмана в канале СИ:

1 — вакуумированный светопровод; 2 — вакуумный вентиль; 3 — диафрагмы для защиты от рассеянного света; 4 — дифракционная решетка; 5 — эксцентрик; 6 — привод сканирования; 7 — выходная щель; 8 — приемник

В другом монохроматоре, сконструированном Скибовским и Штейнманом на DESY, используются специфические свойства СИ (рис. 1.15). Монохроматор построен по измененной схеме Водсворта. Благодаря тому, что монохроматор устанавливается на большом расстоянии от источника (40 м), а сечение электронного пучка в синхротроне (т. е. размеры источника) невелико, можно считать, что излучение падает на решетку почти параллельным пучком. Это и позволяет применить схему Водсворта без необходимости коллимировать падающий на дифракционную решетку пучок СИ. Излучение попадает непосредственно на вогнутую дифракционную решетку, которая фокусирует дифрагированный свет на выходную щель, которая установлена на расстоянии, равном половине радиуса решетки.



В конкретной схеме DESY была установлена решетка радиусом 2,2 м с золотым покрытием и с максимальным отражением при 60 нм. Рабочая область спектра 40—200 нм. В таком варианте разрешение составляло около 0,2 нм. Сканирование по спектру осуществляется в этой схеме дистанционно с помощью двигателя с регулируемой скоростью вращения. На оси передачи установлен многоходовой прецизионный потенциометр, дающий информацию об угле поворота. Погрешность установки по длине волны около 0,1 нм.

В настоящее время осуществлены и другие модификации этой схемы. В частности, реализована схема Скибовского — Штейнмана, в которой штрихи решетки и выходная щель параллельны плоскости орбиты синхротрона. Такая схема с вертикальной дисперсией позволяет увеличить степень поляризации выходящего из монохроматора излучения и увеличить интенсивность, так как используется компонента поляризации, лежащая в плоскости орбиты. Разрешение этого монохроматора достигает 0,1 нм.

Другой схемой, использующей почти параллельное СИ, является монохроматор скользящего падения без входной щели, также осуществленный на DESY (рис. 1.16). Довольно сложно построить монохроматоры скользящего падения с неподвижной выходной щелью. В этой схеме это осуществлено при помощи синхронного с поворотом решетки поворота и движения входного зеркала (на рис. 1.16 отмечено стрелками). Свет падает на это зеркало под скользящим углом  $\varphi$ , отраженный от зеркала свет под углом  $\varphi_2 = \varphi_1$ ; падает на плоскую решетку, которая поворачивается вокруг оси, перпендикулярной плоскости чертежа. Направление выхода нулевого порядка ( $\lambda=0$ ) параллельно падающему СИ. Дифрагированное излучение под углом  $\varphi_\lambda$  падает на неподвижное фокусирующее зеркало, направляющее свет на выходную щель. Многократное от-

ражение под скользящим углом обеспечивает и подавление высоких спектральных порядков, так как при увеличении углов падения на зеркало и решетку ( $\varphi_2 = \varphi_1$ ) отражение более коротких длин волн уменьшается. Прибор работает в спектральной области 5—100 нм и имеет разрешающую способность  $\sim 10^3$ .

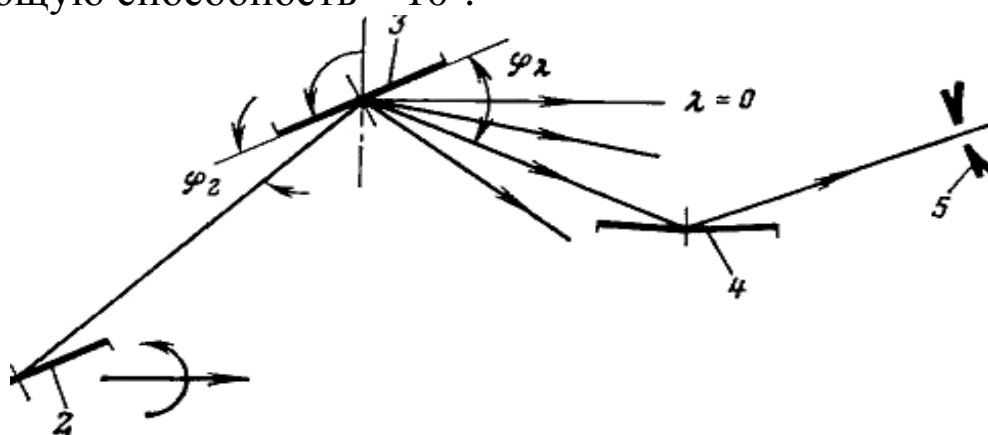


Рис. 1.16. Монохроматор скользящего падения с неподвижной выходной щелью:

1 — падающий параллельный пучок СИ; 2 — зеркало (или решетка); 3 — решетка; 4 — неподвижное фокусирующее зеркало; 5 — неподвижная выходная щель

Для подавления высших порядков помимо отражения при скользящих углах дополнительно используются и пленочные фильтры толщиной 50—100 нм, например для области 4,5—48 нм из углерода, 11—65 нм из бериллия, 17—18 нм из алюминия, 31—60 нм из теллура и др. [6, 8].

В описанных схемах используется почти параллельный пучок СИ. Это позволило осуществить новые монтажки монохроматоров без входных щелей и входных коллиматоров. Однако следует заметить, что при установке на конкретные источники СИ следует учитывать расстояние монохроматора от точки излучения и сечение электронного пучка, т. е. насколько установка монохроматора отвечает приближению бесконечно удаленного источника.

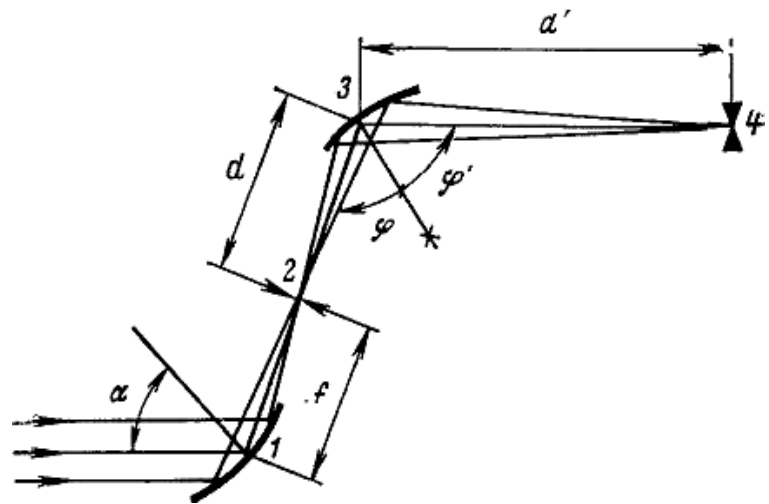
Мы привели примеры двух спектральных приборов, построенных специально для работ с СИ. Однако в каналах СИ могут быть установлены и типовые вакуумные спектральные приборы с некоторыми изменениями или допол-

нениями в их оптической схеме с учетом особенностей излучения [16].

Естественным решением является использование конденсорного зеркала, фокусирующего параллельное излучение синхротрона на входную щель прибора (рис. 1.17). При этом схема работает в расчетных условиях, т. е. на решетку попадает расходящийся пучок света, равномерно освещающий ее рабочую поверхность. Подбором параметров конденсорной системы удастся достичь в приборе определенной компенсации аберраций, разделения налагающихся порядков в определенном спектральном интервале.

Рис. 1.17. Оптическая схема монохроматора с конденсорным зеркалом:

1 — конденсорное зеркало;  
2 — входная щель монохроматора;  
3 — дифракционная решетка;  
4 — выходная щель



Конденсорное зеркало и дифракционная решетка, установленные под большими углами падения, оказывают слабое влияние на строение узконаправленного пучка лучей в сагиттальной плоскости. Поэтому высота спектральных линий только незначительно отличается от высоты входной щели прибора. В случае более жестких требований к компенсации астигматизма эта задача может быть решена путем придания конденсорному зеркалу формы тороида. Для узконаправленного пучка СИ выражения для определения параметров тороида имеют вид

$$1/s' = 2/r_m \cos \alpha; \quad 1/s' - \Delta d = 2 \cos \alpha / r_s, \quad (1.18)$$

где

$$\Delta d = R \left( \frac{1}{\cos \varphi + \cos \varphi' - R/d'} - \frac{d}{R} \right).$$

Здесь  $s$  — расстояние от источника света до вершины зеркала;  $s'$  — расстояние от зеркала до входной щели;  $r_m$ ,  $r_s$ , — меридиональный и сагиттальный радиусы зеркала;  $\alpha$  — угол падения на него главного луча;  $\varphi$  и  $\varphi'$  — углы падения и дифракции;  $R$  — радиус дифракционной решетки;  $d$  — расстояние от входной щели до вершины решетки;  $d'$  — расстояние от вершины решетки до монохроматического изображения входной щели, для которого происходит полная компенсация астигматизма.

В приборах скользящего падения фокусирующим Действием решетки в сагиттальной плоскости можно пренебречь и вместо (1.18) могут быть использованы выражения

$$1/s' = 2/r_m \cos \alpha \quad \text{и} \quad 1/(s' + d + d') = 2 \cos \alpha / r_s, \quad (1.19)$$

т. е. тороидальное зеркало следует располагать перед входной щелью прибора на расстоянии

$$s' = \frac{1}{2} r_m \cos \alpha. \quad (1.20)$$

Компенсация астигматизма достигается, если сагиттальный радиус зеркала удовлетворяет выражению

$$r_s = 2 (s' + d + d') \cos \alpha \quad (1.21)$$

Компенсацию астигматизма можно получить и с помощью сферического конденсорного зеркала ( $r_m = r_s = r_0$ ). Для этого подбирается такой угол падения на него  $\alpha$ , при котором меридиональный фокус совпадает с входной щелью прибора, а сагиттальный с выходной. Компенсация астигматизма, описываемая условием (1.18), для  $\Delta d < 0$  может быть достигнута с помощью сферического зеркала, если нормаль к его поверхности в точке падения главного луча лежит в плоскости, перпендикулярной входной щели прибора.

С использованием приведенных выше выражений были проведены расчеты конденсорных систем для целого ряда экспериментальных установок, построенных на каналах СИ (см. § 1.4). Использование изложенных методов установки приборов позволило в ряде случаев сократить сроки ввода в строй каналов СИ (благодаря возможности устанавливать типовые приборы). Но в большинстве случаев приборы все же проектировались и строились специально для работ с СИ, и об этом мы поговорим в § 1.4.

## 1.4. Экспериментальные установки в каналах СИ

**Первый канал СИ на синхротроне С-60.** Опишем первый в стране вакуумный спектроскопический канал СИ, созданный в 1968 г. совместно МГУ и ФИАНом на синхротроне С-60 [17].

Ускоритель ФИАН С-60 имеет четыре поворотных магнита с углом поворота  $90^\circ$  [18]. Средний радиус кривизны орбиты в секторах  $R_0 = 2$  м, секторы разделены прямолинейными промежутками длиной  $a = 0,53$  м. Приведенная длина прямолинейных промежутков  $\Lambda = 4a/2\pi R_0 = 0,169$ . Частота обращения электронов по орбите 20,45 МГц, что соответствует периоду 49 нс. Ускоритель С-60 работает в квазинакопительном режиме с периодом повторения циклов ускорения 6 с. Через 0,7 с после начала ускорения электроны достигают энергии 577 МэВ и в течение 0,5 с вращаются на орбите с этой энергией в накопительном режиме, после чего следует сброс электронов на мишень.

Число электронов в обычном рабочем режиме  $3\text{--}5 \cdot 10^{10}$  (максимальное  $10^{11}$ ), что соответствует току 100—150 мА (максимум 300 мА). Электроны на орбите вращаются в виде одного сгустка, создающего световой импульс почти гауссовой формы длительностью 7 нс (на полувысоте). Односгустковый режим удобен для проведения временных измерений в наносекундном диапазоне. Поперечное сечение сгустка представляет собой эллипс, вытянутый по горизонтали, с размерами 10 мм по горизонтали и 3 мм по вертикали. При энергии электронов 577 МэВ критическая длина волны  $\lambda_c = 4\pi R_0/3\gamma^3 = 5,8$  нм. Максимум кривой спектральной плотности потока квантов СИ расположен при  $0,75 \lambda_c$ . Для количества электронов на орбите  $10^{11}$  спектральная плотность потока СИ в области длин волн 1—100 нм превышает  $10^{14}$  фотон/(с·нм·мрад) и сохраняется на уровне более  $10^{12}$  фотон/(с·нм·мрад) в спектральной области  $0,8 \text{ нм} \leq \lambda \leq 1000 \text{ нм}$ , т. е. от рентгеновской до инфракрасной. Реальные характеристики СИ ускорителя несколько отличаются от расчетных для моноэнергетического электрона из-за колебаний электронов около равновесной орбиты, что приводит к размытию электронного сгустка и сильно влияет на угловые характеристики СИ. Можно отметить, что наиболее существенно колебания электронов сказываются при  $\lambda \leq 300$  нм, однако при  $\lambda > 10$  нм колебания электронов уменьшают поток фотонов не более чем на 10%.

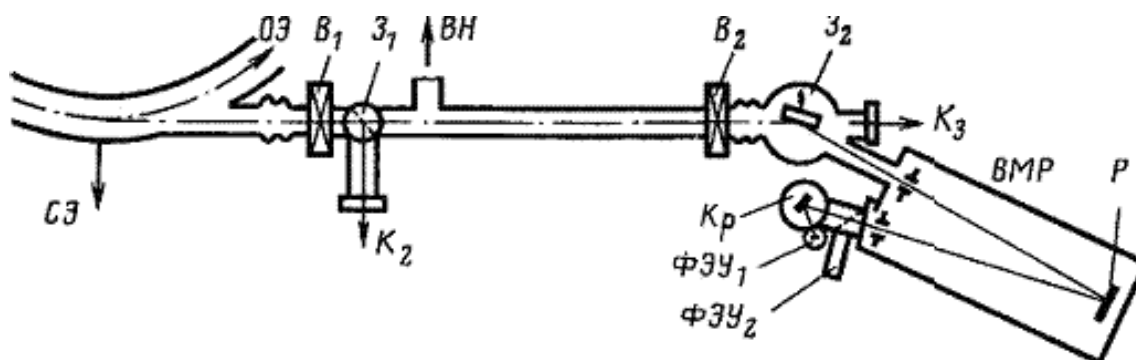


Рис. 1.18. Оптическая схема канала СИ ускорителя ФИАН 680 МэВ: ОЭ — орбита электронов;  $V_1$ ,  $V_2$  — вентили; ВН — вакуумные насосы;  $Z_1$  — поворотное зеркало;  $Z_2$  — фокусирующее зеркало;  $K_1$  — направление пучка СИ при введенном зеркале  $Z_1$ ;  $K_2$  — направление пучка СИ при выведенных зеркалах  $Z_1$  и  $Z_2$ ; СЭ — счетчик числа электронов; ВМР — вакуумный монохроматор с дифракционной решеткой Р; К.Р — криостат с образцом; ФЭУ<sub>1</sub>, ФЭУ<sub>2</sub> — фотоумножители — приемники основного и опорного сигналов

Канал синхротронного излучения (рис. 1.18) включает в себя вакуумный световод, направленный по касательной к равновесной орбите электронов и соединенный с камерой ускорителя через проходной вентиль  $V_1$ , предохраняющий вакуум в системе ускорителя от аварийного нарушения вакуума в канале. Зеркало  $Z_1$  позволяет вводить лазерный луч, совпадающий с направлением пучка СИ, для юстировки спектральной аппаратуры при выключенном ускорителе. Канал длиной 5 м имел самостоятельную систему откачки, обеспечивающую давление не выше  $10^{-4}$  Па. Аппаратура канала обеспечивала прохождение пучка фотонов от сгустка электронов, имеющего размеры 10 мм по горизонтали и 3 мм по вертикали. В первых экспериментах на С-60 при числе электронов на орбите  $5 \cdot 10^{10}$  в спектральном интервале 1 нм в районе длины волны 100 нм на дифракционную решетку падает поток синхротронного излучения  $5 \cdot 10^{11}$  фотон/с. Установка ВУФ-спектроскопии была создана на базе монохроматора ВМР-2, работающего в режиме схемы Роуланда. В силу малой угловой расходимости СИ и сравнительно незначительных размеров источника излучения для хорошего оптического сопряжения с источником перед входной щелью было установлено фоку-

сирующее зеркало (сферическое вогнутое зеркало с золотым покрытием). Фокусирующее зеркало предохраняло дифракционную решетку от рентгеновской компоненты излучения ускорителя и обеспечивало работу монохроматора в расчетных условиях. Достигнутое разрешение составляло  $\sim 1$  нм/мм. Дифракционная решетка монохроматора (радиус 1 м, 1200 штрихов/мм, золотое покрытие) используется в схеме нормального падения и работает в области 30—250 нм благодаря значительной интенсивности СИ в коротковолновой области. Сканирование по спектру производится с помощью прецизионной передачи, поворачивающей решетку вокруг перпендикулярной плоскости электронной орбиты синхротрона оси. Управление сканированием происходит дистанционно.

Спектр синхротронного излучения, полученный на выходе монохроматора, определяется спектром СИ и эффективностью дифракционной решетки, имеющей максимум концентрации энергии около 80 нм. Для отделения высших порядков в области 250—180 нм перед выходной щелью монохроматора вводился фильтр из кварцевого стекла. При работе в области длин волн меньших 60 нм вклад высших порядков незначителен из-за низкой отражательной способности решетки в коротковолновой области ( $<30$  нм) спектра.

За выходной щелью установлена приставка с криостатом, позволяющая измерять спектры отражения и спектры возбуждения люминесценции. В экспериментальной камере предусмотрена система деления пучка СИ для одновременного получения сигнала от объекта исследования и опорного сигнала. Такая схема регистрации позволяет избавиться от нестабильности интенсивности СИ, возникающей из-за непостоянства числа электронов в каждом цикле ускорения. Свечение в каждом из каналов фиксировалось фотоумножителями ФЭУ<sub>1</sub> и ФЭУ<sub>2</sub>. Обработка экс-

периментальных данных производилась с помощью стандартной аппаратуры с выводом результатов измерений на цифропечать и экран осциллографа.

Необходимо сказать, что именно на этом оптическом канале синхротрона С-60 в 1969 г. были осуществлены первые измерения спектров возбуждения люминесценции синхротронным излучением (5—40 эВ) для кристаллофосфоров на основе щелочно-галогидных соединений, сульфидов, сульфатов, вольфрамов и др. [17—19].

**Установка для ВУФ-спектроскопии на синхротроне ФИАН «Пахра».** Синхротрон «Пахра» характеризуется следующими параметрами: энергия ускоренных электронов 1,3 ГэВ; проектное число электронов на орбите  $\sim 10^{13}$ , что соответствует току 300 мА; радиус кривизны траектории электронов в магнитном поле 4 м; частота циклов ускорения 50 Гц; критическая длина волны  $\lambda_c=1$  нм. Электромагнит синхротрона состоит из четырех квадрантов, разделенных прямолинейными промежутками длиной 1,9 м; рабочее давление в вакуумной камере  $10^{-5}$  Па. Синхротрон, инжектор, вакуумная система ускорителя, система индикации за пучком СИ и пр. расположены в ускорительном зале, отделенном от экспериментальных помещений двухметровой бетонной стеной, выполняющей функции радиационной защиты. Для вывода пучков СИ в экспериментальные залы в защитной стене имеются щелевые амбразуры.

Спектральное распределение интенсивности синхротронного излучения ускорителя «Пахра» приведено в [3]. При энергии 1,2 ГэВ число фотонов, излучаемых за 1 с сгустком электронов в полосе шириной 0,1 нм при числе электронов в импульсе  $10^{12}$ , составляет  $2 \cdot 10^{11}$  фотон/с для  $\lambda=10$  нм,  $9 \cdot 10^9$  фотон/с для  $\lambda=100$  нм.

Для проведения работ по спектроскопии был построен канал СИ, учитывающий особенности синхротрона «Пахра». Синхротронное излучение выводится через окно в камере ускорителя диаметром 50 мм, находящееся на расстоянии 1,2 м от источника излучения. К окну присоединен вакуумированный светопровод длиной 22 м, ось которого выставляется по касательной к орбите электронов. Главное требование к каналу – это обеспечить высокий ва-



куум, не ухудшающий вакуум в ускорительной камере синхротрона. Естественно, апертура канала должна обеспечивать прохождение без потерь фотонного пучка от источника излучения. Канал имеет безмасляную откачку и содержит четыре секции дифференциальной откачки с магниторазрядными насосами типа НОРД-100 и одну секцию с магниторазрядным насосом НОРД-250. Вакуумная камера ускорителя защищена от аварийного нарушения вакуума в канале и экспериментальной установке быстро-закрывающимся проходным вентилем со временем срабатывания 0,1 с, установленным на конце канала. Дифференциальная откачка позволяет подключить к синхротрону монохроматор, давление в котором  $10^{-4}$  Па. Большая протяженность канала связана с необходимостью защиты экспериментальной установки от радиационного фона синхротрона и может быть осуществлена благодаря высокой коллимированности пучка СИ. При этом в канале установлены специальные диафрагмы, подавляющие рассеянный свет, который возникает при отражении СИ от внутренних стенок. Этими диафрагмами обеспечивается апертура канала  $\sim 1$  мрад. Интенсивность спектрального потока на расстоянии 22 м в интервале 1 нм для длины волны  $\lambda=10$  нм оценивается значением  $5 \cdot 10^9$  фотон/с.

Установка для ВУФ-спектроскопии представляет собой комплексную автоматизированную систему на базе монохроматора ВМР-2. С учетом малой угловой расходимости пучка СИ и значительной удаленности установки от источника излучения в данной системе осуществлена фокусировка пучка СИ на входную щель прибора ВМР-2. Схема установки приведена на рис. 1.19. Непосредственно за вакуумным затвором 9 оптического канала расположен блок индикации пучка СИ 10, подвижный экран которого фиксируется в трех положениях. В первом положении можно определить положение пучка по свечению флюо-

ресцентного экрана, во втором положении предусмотрен ввод лазерного пучка, совпадающего с направлением пучка СИ с орбиты ускорителя, и в третьем положении экран выводится из пучка излучения. Управление блоками индикации дистанционное. За блоком индикации расположен узел отклоняющего зеркала 1. Зеркало установлено по схеме скользящего падения (угол падения  $\alpha=83^\circ$ ) и осуществляет фильтрацию излучения с длиной волны  $\lambda>\lambda_{\min}$ , где  $\lambda_{\min}$  удовлетворяет условию полного отражения при угле падения  $\alpha$ . Отклоняющее зеркало, отрезая коротковолновую часть СИ (область меньше 1 нм), защищает фокусирующее зеркало и дифракционную решетку от радиационных повреждений и позволяет увеличить разрешение монохроматоа. Блок отклоняющего зеркала имеет два выхода: а) для соединения с буферным объемом; б) по пути отклоненного пучка СИ к блоку индикации, позволяющему наблюдать излучение после отклоняющего зеркала на экране с люминофором, а также снимать опорный сигнал при проведении спектроскопических измерений.

Непосредственно перед входной щелью монохроматора расположен блок фокусирующего зеркала 2. Фокусировка луча СИ осуществляется сферическим вогнутым зеркалом с золотым покрытием в меридиональной плоскости на входной щели монохроматора нормального падения, работающего по схеме Роуланда. Параметры фокусирующего зеркала (радиус кривизны 3 м, фокусное расстояние 186 мм) выбраны из соображений оптического сопряжения прибора с источником излучения так, чтобы изображение электронов на орбите заполняло ширину входной щели. Это обеспечивает работу монохроматора в расчетных условиях и получение разрешения не хуже 0,5 нм при ширине входной и выходной щелей 0,05 мм.

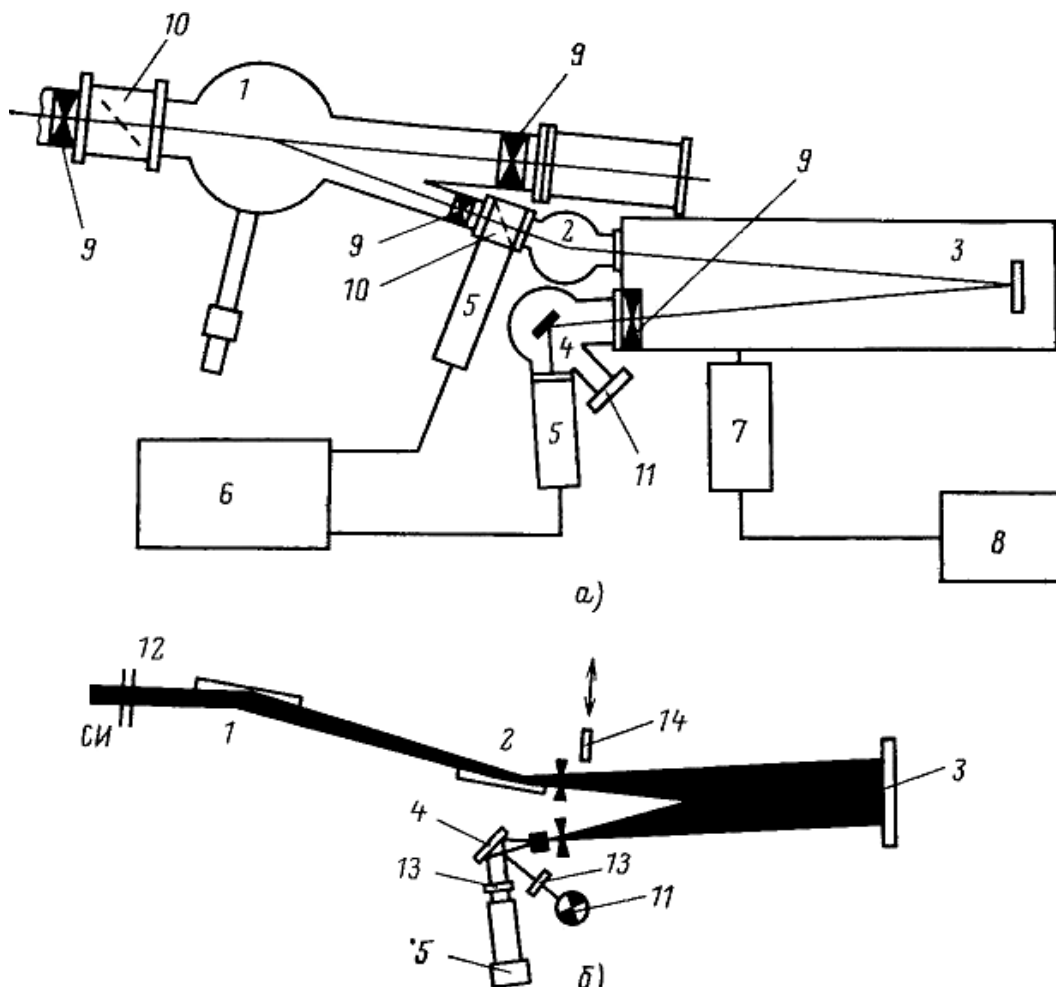


Рис. 1.19. Структурная (а) и оптическая (б) схемы установки для измерения оптических характеристик твердого тела в области спектра 40—200 нм:

1—отклоняющее зеркало; 2—фокусирующее зеркало; 3—дифракционная решетка; 4—образец; 5—фотоумножитель; 6—устройство регистрации; 7—шаговый двигатель; 8—блок управления сканированием; 9—вакуумные вентили; 10—индикатор СИ; 11—окно для подсветки; 12—диафрагмы; 13—фильтры; 14—оптический затвор

В монохроматоре используется дифракционная решетка с золотым покрытием, имеющая радиус кривизны  $R = 1$  м, число штрихов на 1 мм 600, эффективность при нормальном падении около 3—5 % в спектральном диапазоне 30—250 нм. Безмасляная откачка монохроматора осуществляется насосом НОРД-250, позволяющим получать давление в приборе  $10^{-4}$  Па. Вакуумный объем монохроматора через вентиль соединен с буферным объемом. Откачка буферного объема производится турбомолекулярным насосом ТМН-200, что дает возможность вести работы на установке по спектроскопии инертных газов.

На выходе монохроматора установлена система давления пучка, обеспечивающая двухлучевую регистрацию сигнала. Двухлучевая

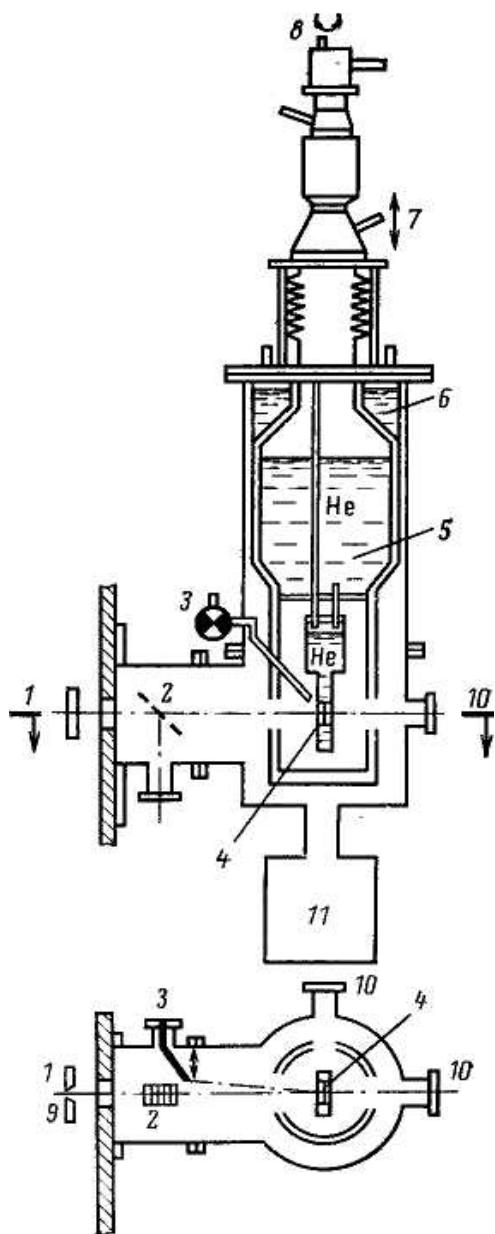


Рис. 1.20. Гелиевый криостат в канале СИ:

1—СИ; 2—делительная сетка для регистрации интенсивности опорного сигнала; 3—механизм напуска газа; 4—образец; 6—гелиевый объем; 6—азотный объем; 7—направление юстировки по вертикали; 8—по оси; 9—выходная щель монохроматора; 10—оптические окна; 11—насос

схема измерений позволяет избавиться от нестабильности интенсивности СИ в разных циклах ускорения.

Исследуемые образцы находятся на хладопроводе гелиевого криостата. Устройство криостата позволяет проводить изменения спектров пропускания, отражения и люминесценции в широком диапазоне температур 4—300 К, а также получать и измерять характеристики криокристаллов инертных газов непосредственно в камере криостата.

Регистрация излучения производится ФЭУ, работающими в режиме счета фотонов. Установка оборудована автоматизированной системой дистанционного управления и регистрации, созданной на базе ЭВМ.

**Установка для ВУФ-спектроскопии на синхротроне ФИАН С-60 на базе монохроматора нормального падения.** В настоящее время на синхротроне ФИАН С-60 с помощью синхротронного излучения ведутся работы по

атомной, молекулярной спектроскопии, спектроскопии твердого тела и рентгенолитографии.

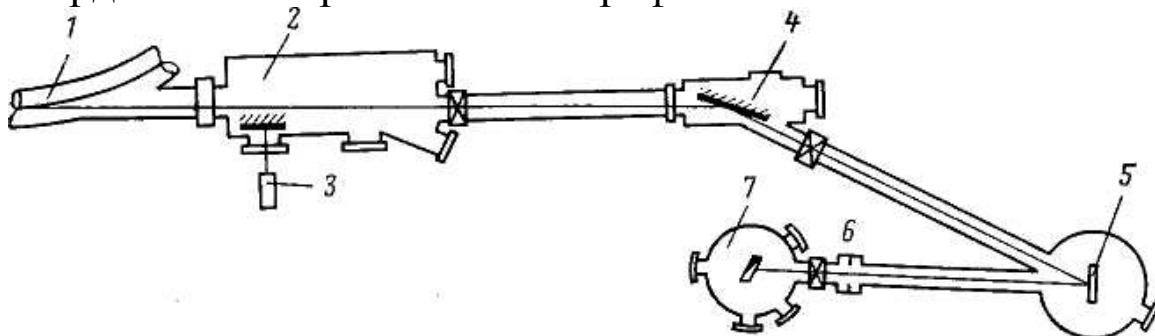


Рис. 1.21. Установка для спектроскопии твердого тела и молекулярной спектроскопии на синхротроне ФИАН 680 МэВ:

1 — СИ; 2 — разветвитель пучков; 3 — источник; 4 — отклоняющее зеркало; 5 — дифракционная решетка; 6 — выходная щель монохроматора; 7 — камера образца

Установка для спектроскопии твердого тела и молекулярной спектроскопии создана на базе монохроматора нормального падения без входной щели, специально разработанного для работы с СИ ускорителя электронов ФИАН С-60 в ВУФ-области спектра [20]. На рис. 1.21 приведена оптическая схема установки. Излучение через разветвитель пучков 2 попадает на плоское отклоняющее зеркало 4 с алюминиевым покрытием (угол падения  $82,5^\circ$ ), которое вырезает пучок СИ с поперечными размерами 2 см ( $\sim 4$  мрад) по горизонтали и 5 см по вертикали. Зеркало отклоняет падающее излучение на  $15^\circ$  в горизонтальной плоскости, осуществляя одновременно фильтрацию СИ от высокоэнергетической компоненты с  $\lambda < 10$  нм. Затем излучение попадает на сферическую дифракционную решетку 5, имеющую радиус кривизны 2 м. Использовались три решетки с различным количеством штрихов, материалом покрытия и областью концентрации энергии: 600 штрих/мм, Al; 1200 штрих/мм, Al; 2400 штрих/мм, Pt. Выбор решетки определяется спектральной областью работы и необходимым разрешением.

Разложенное в спектр излучение фокусируется дифракционной решеткой на выходную щель монохроматора 6.

Ширина раскрытия щели от 0 до 5 мм, погрешность установки 0,01 мм. За выходной щелью установлен делитель пучка, посылающий часть монохроматизированного излучения на мониторный ФЭУ, и камера образца 7.

Монохроматор по своей конструкции похож на известный монохроматор Скибовского—Штейнмана [6], в котором впервые для работы с СИ была применена модифицированная схема Водсворта для монохроматоров нормального падения с фокусирующей сферической дифракционной решеткой без входной щели, работающая с параллельным падающим пучком света. Возможность применения схемы Водсворта основывается на значительном удалении спектрального прибора от точки излучения, т. е. большой разницей между входным и выходным плечом монохроматора (расстояние от точки излучения на орбите электронов до дифракционной решетки и от дифракционной решетки до выходной щели соответственно). Реально монохроматоры такой конструкции являются монохроматорами с неравновесными плечами, в которых роль входной щели играет испускающий СИ сгусток электронов на орбите в точке касания оптической оси входного плеча монохроматора с орбитой электронов. Поперечные размеры орбиты электронов в этой точке как бы определяют ширину и высоту «входной щели» монохроматора и накладывают ограничение на разрешение прибора, которое не может быть выше спектральной ширины изображения сгустка электронов на выходной щели. Дополнительное ухудшение разрешения возникает из-за дефокусировки, т. е. изменения фокусного расстояния в выходном плече при повороте дифракционной решетки во время сканирования по спектру. Для компенсации этой дефокусировки разворот решетки осуществляют вокруг оси, смещенной на некоторое расстояние  $l$  от центра решетки, аналогично схеме Джонсона—Онака [6], с тем, чтобы одновременно с разворотом решетки в

направлении к падающему пучку СИ (т. е. к оси входного плеча) уменьшалось расстояние между дифракционной решеткой и выходной щелью. Подбирая соответствующим образом длину рычага  $l$ -смещения оси вращения от центра решетки, можно добиться максимальной компенсации дефокусировки в рабочей области прибора, при этом в двух точках спектра дефокусировка будет компенсирована полностью.

Для монохроматора на ускорителе электронов ФИАН С-60 расстояние от излучающей точки орбиты электронов  $l$  до дифракционной решетки 5 (входное плечо) составляет 8,8 м, а расстояние от дифракционной решетки до выходной щели 6 (выходное плечо) 1,13 м. Угол раствора между входным и выходным плечом монохроматора  $10^\circ$ . Дифракционная решетка, нарезанная на внутренней поверхности сферы радиусом 2 м, вращается вокруг оси, смещенной на 50 мм от центра решетки. При этом ухудшение разрешения из-за остаточной дефокусировки не превышает 0,1 нм во всем рабочем диапазоне спектра.

Размеры электронного сгустка на орбите ускорителя в точке излучения 10 мм по горизонтали и 3 мм по вертикали являются основной причиной ограничения разрешения спектрального прибора и составляют при горизонтальной плоскости дисперсии  $\sim 1$  нм для решетки с плотностью  $N=1200$  штрих/мм, 0,5 нм для решетки с  $N=2400$  штрих/мм и 2 нм — для решетки с  $N=600$  штрих/мм, чему соответствует ширина входной щели 1,4 мм. Отклоняющее плоское зеркало практически не вносит искажений в ход лучей во входном плече монохроматора. Дифракционная решетка может быть полностью выведена из пучка СИ с разворотом на  $90^\circ$ , что позволяет проводить юстировку оптического тракта и отклоняющего зеркала канала непосредственно по синхротронному излучению.

Конструкция монохроматора предусматривает работу как с горизонтальной, так и с вертикальной плоскостью дисперсии, причем в вертикальной схеме разрешение будет в 3 раза лучше, чем в горизонтальной (определяется геометрическими размерами сгустка электронов в излучающей точке  $3 \times 10$  мм). Однако монохроматор работает с горизонтальной плоскостью дисперсии. Градуировку монохроматора по длинам волн производили по известным линиям в спектрах отражения ряда кристаллов, а также по линиям в спектрах поглощения различных газов.

Основные измерения проводили с двумя типами дифракционных решеток: нарезанная на алюминии с  $N = 1200$  штрих/мм с рабочей областью энергий фотонов 5—30 эВ и максимумом концентрации в области 8 эВ и голографическая решетка (фирмы JOBIN—YVON с платиновым покрытием,  $N = 2400$  штрих/мм, обеспечивающая работу в области 10—35 эВ и максимум концентрации в области 20 эВ. Спектры излучения, падающего на образец за выходной щелью монохроматора, измеряли с помощью салицилата натрия, имеющего постоянный квантовый выход во всей рабочей области прибора.

Установка позволяет исследовать спектры пропускания и отражения при почти нормальном падении света на образец (угол падения  $\sim 10^\circ$ ) и возбуждение люминесценции твердотельных образцов при комнатной температуре  $\sim 300^\circ\text{K}$  и температуре жидкого азота  $\sim 80^\circ\text{K}$ . Конструкция камеры образца предусматривает возможность одновременного измерения спектров отражения и возбуждения люминесценции, что исключает необходимость учета возможных аппаратных погрешностей (смещение по длине волны, учет интенсивности возбуждающего СИ и др.) при сравнении этих двух спектров и их дальнейшей обработке. Возможна также одновременная регистрация спектров возбуждения двух разных полос люминесценции. Выделе-



ние полосы свечения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра осуществляется стандартными стеклянными светофильтрами.

Для нормировки измеренных спектров в тех же условиях измеряется спектральная зависимость потока квантов СИ на образец с помощью салицилата натрия, имеющего постоянный квантовый выход. Необходимость периодического повторения нормировочных измерений вызвана двумя причинами: 1) изменение во времени отражательной способности оптических элементов канала: СИ из-за крекинга углеводородов на оптической поверхности под действием высокоэнергетической компоненты СИ — в основном нагорает первый оптический элемент СИ — плоское отклоняющее зеркало, которое приходится заменять примерно раз в 3 мес. работы; 2) изменение геометрии канала и установки, связанное с изменением положения орбиты электронов и положения отклоняющего плоского зеркала, которое вводится в пучок СИ только на время работы установки. Это приводит к изменению угла раствора монохроматора и, следовательно, смещению нулевого порядка и всего спектра. Поэтому перед каждой серией измерений, т. е. в начале каждой смены работ на установке, проводится измерение положения нулевого порядка и в случае необходимости корректировка градуировки спектра.

Из-за несовершенства оптического тракта СИ в канале касается в некоторых местах стенок и, рассеиваясь на них, создает дополнительный поток квантов на решетку монохроматора с отличными от исходного СИ спектральными и геометрическими характеристиками. Это приводит к тому, что на образце за выходной щелью монохроматора вместе с полезным монохроматизированным потоком квантов СИ всегда присутствуют кванты рассеянного света сложного спектрального состава, близкого к «белому» свету. Значительный уровень рассеянного света ограничивает возможности измерения спектров в области низкой эффективности решетки (обычно в высокоэнергетической области). Для решетки с  $N=1200$  штрих/мм и покрытием Al это область 25—30 эВ, а для решетки с  $N=2400$  штрих/мм и покрытием Pt 30—35 эВ. Для корректной обработки спектров проводятся измерения рассеянного света в высокоэнергетической области спектра с помощью фильтра из  $MgF_2$ , пропускающего кванты с энергией  $h\nu < 10,5$  эВ.

**Спектральная установка на синхротроне ФИАН С-60 с монохроматором скользящего падения по схеме Водара на область энергий 15—130 эВ.** Для работы в экспериментах по спектроскопии вакуумного ультра-

фиолетового излучения в области энергий свыше 40 эВ необходимо использовать оптику скользящего падения. Использование монохроматоров в этой энергетической области затруднено из-за наложения спектров высших порядков, так как интенсивность СИ возрастает по мере уменьшения длины волны и необходимости непрерывного изменения длины оптического пути входящего или выходящего пучка света в случае использования прибора в качестве монохроматора. Изменение длины оптического пути представляет сложную задачу в тех случаях, когда, с одной стороны, источник излучения неподвижен (синхротрон), с другой—за подвижной выходной щелью монохроматора устанавливается громоздкая высоковакуумная система для проведения эксперимента по спектроскопии твердого тела.

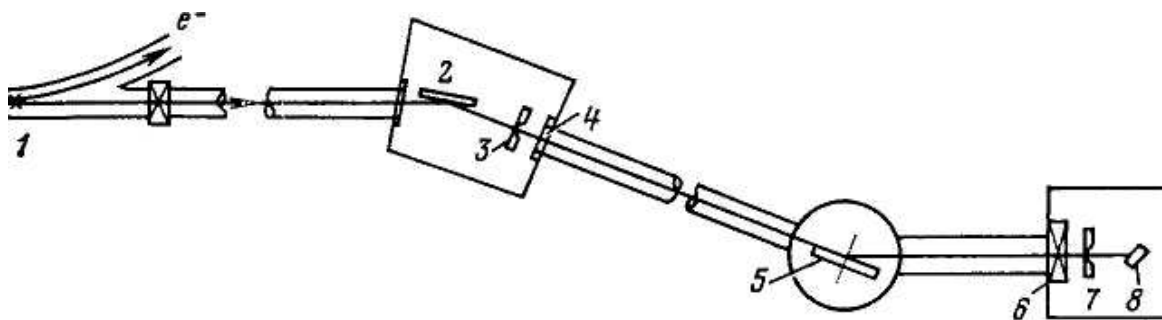


Рис. 1.22 Схема экспериментальной установки в канале СИ с монохроматором скользящего падения:

1 — точка излучения; 2 — фокусирующее зеркало; 3 — входная щель; 4 — узел фильтров; 5 — дифракционная решетка; 6—вакуумный затвор; 7—выходная щель; 8—образец

На рис. 1.22 представлена оптическая схема монохроматора скользящего падения, установленного в канале СИ синхротрона ФИАН С-60. Конструкция монохроматора разработана на основе схемы Роуланда—Водара [21]. В основу схемы положен круг Роуланда—входная щель; дифракционная решетка и выходная щель расположены на круге Роуланда для уменьшения aberrаций. В принципе эта схема обеспечивает самое высокое разрешение для монохроматоров скользящего падения. В исходной схеме

прибора используется тороидальная дифракционная решетка с радиусом  $R=3$  м и  $N=600$  штрих/мм с покрытием из родия. Средняя обратная линейная дисперсия прибора  $0,137$  нм/мм. Сканирование спектра осуществляется путем перемещения дифракционной решетки и входной щели, жестко связанных между собой и скользящих по разным направлениям, угол между которыми равен  $8^\circ$ . При этом используется оптическая схема с постоянным углом падения  $\varphi=82^\circ$ . При сканировании угол дифракции изменяется, но направление дифрагированного луча постоянно при изменении расстояния от дифракционной решетки до выходной щели  $d'$ . В этом случае все оптические элементы автоматически располагаются на круге Роуланда и, следовательно, для каждой длины волны, выведенной на выходную щель, выполняется условие фокусировки. Монохроматор рассчитан для работы в области  $8—100$  нм.

Для установки монохроматора Водара в канал СИ необходимо использовать предварительное фокусирующее зеркало скользящего падения. При этом необходимо обеспечить сложное движение в вакууме фокусирующего зеркала и входной щели (линейное перемещение на  $1000$  нм с разворотом относительно направления излучения СИ  $\sim 80^\circ$ ). Такая схема была реализована [22]. Высокие требования к сохранению юстировки излучения на входную щель при сложном движении зеркала и входной щели относительно неподвижного источника (синхротрон) с сохранением высокого вакуума заставили применить в канале ускорителя С-60 монохроматор скользящего падения с фиксированными входной щелью и фокусирующим тороидальным зеркалом скользящего падения, работающий в перевернутой схеме Водара. Сканирование по спектру обеспечивается перемещением и разворотом дифракционной решетки и выходной щели относительно неподвижной входной щели.

Возможность использования монохроматора Водара в перевернутой схеме основывается на следующих расчетах: для прямой схемы Водара (рис. 1.23) в плоскости дисперсии дифракционной решетки существуют следующие соотношения:

$$\frac{\cos^2 \varphi}{d} + \frac{\cos^2 \varphi'}{d} = \frac{\cos \varphi + \cos \varphi'}{R}; \quad (1.22)$$

$$\sin \varphi + \sin \varphi' = \lambda N; \quad (1.23)$$

$$\varphi' = \beta - \varphi. \quad (1.24)$$

Учитывая это, для первого порядка дифракции получаем

$$\begin{aligned} \lambda(\beta) &= \sin \varphi + \sin (\beta - \varphi)/N; \\ d' &= dR \cos^2 \varphi / d (\cos \varphi + \cos \varphi') - R \cos^2 \varphi; \end{aligned} \quad (1.25)$$

так как

$$d = n \cos \varphi, \text{ то } d' = R \cos (\varphi - \beta). \quad (1.26)$$

Для перевернутой схемы Водара при сканировании изменяются углы падения  $\varphi$ , длина входного плеча  $d$ , а  $d'$  и  $\varphi'$  остаются постоянными (рис. 1.23). В этом случае

$$\begin{aligned} \lambda(\beta) &= \sin \varphi' + \sin (\beta - \varphi')/N; \quad d = \\ &= d'R \cos^2 \varphi' / d' (\cos \varphi + \cos \varphi') - R \cos^2 \varphi \end{aligned} \quad (1.27)$$

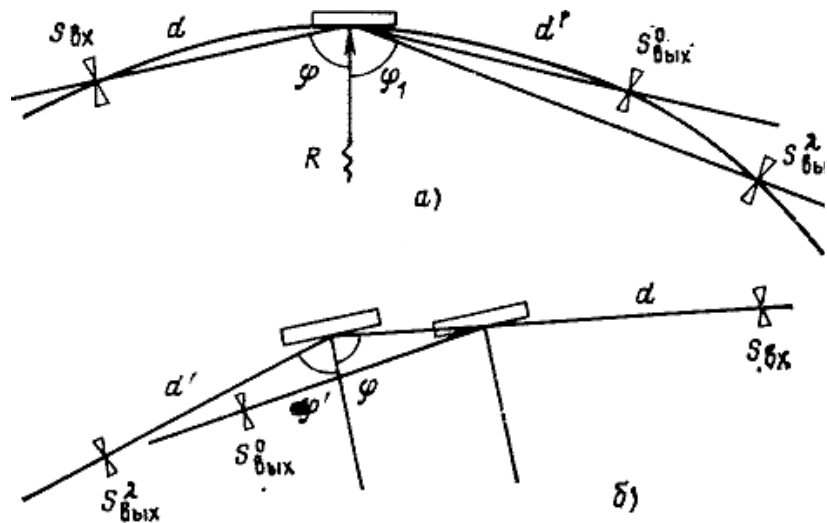
и, учитывая, что  $d' = R \cos \varphi'$ , получаем

$$d = R \cos \varphi. \quad (1.28)$$

Из сравнения (1.25) и (1.27), а также (1.26) и (1.28) очевидна обратимость схемы Водара для монохроматора скользящего падения. Канал экспериментальной установки на оптическом канале СИ ускорителя ФИАН С-60 для спектроскопии твердого тела в области энергий 15—130 эВ содержит вакуумный быстродействующий вентиль; систему дифференциальных откачек; блок индикации пучка СИ, позволяющий определять положение источника излучения и вводить лазерный луч по направлению СИ; блок фокусирующего зеркала и монохроматора скользящего падения с экспериментальной камерой для измерения отражения и возбуждения люминесценции. Схема регистрации

и управления экспериментом идентична описанной выше для оптического канала с монохроматором Водсворта.

Рис. 1.23. Прямая (а) и перевернутая (б) схемы Водара:  $S_{\text{вх}}^0$  — входная щель;  $S_{\text{вых}}^0$  — положение выходной щели для нулевого порядка;  $S_{\text{вых}}^\lambda$  — положение выходной щели для длины волны.



**Экспериментальная установка для работы в области энергий 4–35 эВ с излучением накопителя электронов ИАЭ им. И. В. Курчатова «Сибирь-1».** Накопительное кольцо специализированного источника излучения для ВУФ-диапазона спектра «Сибирь-1» представляет собой накопитель электронов и характеризуется следующими параметрами:  $E = 450$  МэВ; критическая длина волны  $\lambda_c = 6,13$  нм; ток 100 мА; давление  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  Па; радиус электронной орбиты 1 м; время жизни электронного пучка  $\sim 5$  ч [15].

Исходя из реальных размеров электронного сгустка, являющегося источником СИ (ширина 3 мм, высота 0,2 мм), и малой угловой расходимости СИ, был построен монохроматор нормального падения, собранный по схеме Водсворта с вертикальным расположением плоскости дисперсии и горизонтальной выходной щелью.

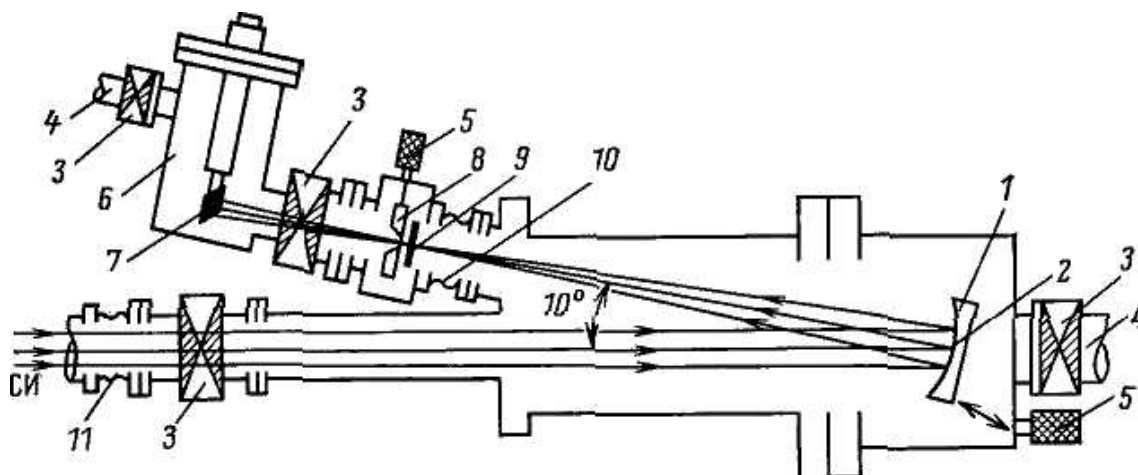


Рис. 1.24. Модифицированный водсвортовский монохроматор в канале СИ накопителя «Сибирь-1»:

1—дифракционная решетка; 2—ось вращения решетки; 3—вакуумный вентиль; 4—патрубок откачки; 5—шаговый двигатель; 6—криостат; 7—охлаждаемый держатель образца; 8—выходная щель; 9—блок светофильтров для устранения высших порядков; 10—сильфон, позволяющий компенсировать дефокусировку; 11—выходной патрубок канала СИ

Прибор работает без входной щели, которая по существу заменяется электронным сгустком [23] (рис. 1.24).

Вакуумная камера накопителя имеет эллиптическое поперечное сечение и изготовлена из нержавеющей стали. Апертура окна в стенке вакуумной камеры достаточна для прохождения фотонного пучка от сгустка электронов размерами  $3 \times 0,2$  мм. К окну присоединен вакуумный светопровод из нержавеющей труб диаметром 20 мм, который обеспечивает (через систему дифференциальных откачек) соединение вакуумной камеры накопителя с рабочим объемом экспериментальной установки. Вакуумная система накопителя электронов защищена от аварийного нарушения вакуума в канале быстродействующими вентилями (время срабатывания менее 0,1 с). Канал длиной 9 м содержит пять секций дифференциальной откачки с магнитоэлектрическими насосами типа НМД-0,18. Аналогичными насосами достигается давление в приборе  $10^{-5}$  Па. В световод помещен радиационный затвор. Для определения положения центра пучка фотонов в канале предусмотрена возможность введения флуоресцентного экрана. Для проведения юстировки в световод вводится лазерный луч, совмещаемый с направлением СИ. Специальные диафрагмы, расположенные внутри канала, подавляют рассеянный свет. Синхротронное излучение распространяется по касательной к орбите электронов и сконцентрировано в плоскости орбиты. Из-за небольшого сечения электронного пучка, малой угловой расходимости и значительного расстояния между ним и ди-

фракционной решеткой можно считать, что свет падает почти параллельным пучком.

В созданной установке применен монохроматор нормального падения, собранный по схеме Водсворта с вертикальной плоскостью дисперсии с горизонтальной щелью. Такой выбор щели монохроматора обусловлен свойствами СИ: 1) фиксированное положение источника излучения; 2) размеры источника СИ: 3 мм по горизонтали, 0,3 мм по вертикали, что обеспечивает более высокое разрешение монохроматора; 3) интенсивность излучения в плоскости орбиты составляет  $7/8$  общей интенсивности излучения и обладает высокой линейной поляризацией. Принципиальная схема эксперимента по исследованию возбуждения люминесценции приведена на рис. 1.24. Излучение накопителя направляется на вогнутую сферическую дифракционную решетку с вольфрамовым покрытием (радиус кривизны 1 м,  $V = 600$  штрих/мм, рабочая поверхность 50x40 мм, максимум концентрации энергии около 60 нм).

Монохроматор рассчитан для работы в спектральной области от 4 до 35 эВ. Дифрагированный свет фокусируется на выходной щели, за которой установлен азотный криостат. Расстояние от излучающего сгустка электронов до дифракционной решетки 10 м. Угол между направлениями падающего и отражающего света составляет  $10^\circ$ . Сканирование по спектру осуществляется через привод шаговым двигателем, поворачивающим решетку с большой точностью (погрешность  $\sim 0,02$  нм/шаг) вокруг оси, проходящей через центр решетки и параллельной плоскости орбиты. Использование схемы с простым поворотом решетки вокруг оси уменьшает разрешающую способность подобных монохроматоров из-за дефокусировки излучения на выходной щели. Для компенсации дефокусировки на краях рабочей спектральной области 250—35 нм в монохроматоре предусмотрено перемещение выходной щели

вдоль оптической оси прибора на расстояние  $\pm 2,5$  мм относительно фокальной плоскости для  $\lambda=100$  нм. Из рассчитанной фокальной кривой монохроматора при расстоянии от точки излучения до дифракционной решетки 10 м, видно, что дефокусировка не превышает 3 мм при сканировании от 35 до 250 нм и позволяет получить разрешение  $\leq 0,1$  нм. Поворот решетки на  $1^\circ$  приводит к изменению длины волны на выходной щели на 30 нм, при этом это значение сохраняется для всей рабочей ВУФ-области.

Для устранения высших порядков перед выходной щелью вводились полосовые фильтры из кварцевого стекла (интервал  $\lambda > 180$  нм) и  $\text{MgF}_2$  (115—200 нм). При работе в интервале меньше 50 нм вклад высших порядков незначителен благодаря использованию решетки с вольфрамовым покрытием с максимумом концентрации энергии около 60 нм. Управление выходной щелью, светофильтрами, как и дифракционной решеткой, осуществляется шаговыми двигателями, что позволяет автоматизировать весь процесс измерений. Градуировку прибора по длинам волн осуществляли с помощью уравнения решетки. Для дальнейшей градуировки применялся He–Ne лазер. Проверка градуировки и разрешающей способности проводилась по линиям поглощения различных инертных газов при  $\lambda > 115$  нм при напуске газа в криостат, отделенный от вакуума в канале окном из  $\text{MgF}_2$ .

Азотный криостат, установленный за выходной щелью монохроматора, позволяет измерять спектры пропускания, отражения и возбуждения люминесценции в интервале температур 80–295 К.

Регистрация излучения от объекта производилась ФЭУ-100, работающим в режиме счета фотонов, перед фотокатодом которого были установлены светофильтры. Так как ширина выходной щели монохроматора при сканировании по спектру не меняется, то интенсивность падающего на



образец излучения в рабочей спектральной области изменялась примерно на порядок. Максимум спектра за выходной щелью монохроматора приходился на область в районе 60 нм. При этом поток фотонов в спектральном интервале 1 нм в области  $\lambda=100$  нм на образец составлял  $\sim 10^{10}$  фотон/с.

Экспериментальная установка оборудована автоматизированной системой управления и регистрации на базе ЭВМ СМ-4. Связь между установкой и ЭВМ осуществлялась с помощью аппаратуры в стандарте КАМАК. Измеренные спектры обрабатывались с помощью специальной программы, которая позволяла нормировать, сглаживать, вычитать рассеянный свет, учитывать градуировку монохроматора, выводить на дисплей, графопостроитель, печатающее устройство. Установка использовалась в экспериментах по спектроскопии люминесцирующих кристаллов.

**Установка фотоэлектронной спектроскопии на DESY.** На установке могут проводиться одновременно измерения спектров отражения и либо фотоэлектронных спектров, либо спектров фотовыхода при энергиях квантов от 5 до 40 эВ и в диапазоне температур 4–300 К [24] (рис. 1.25).

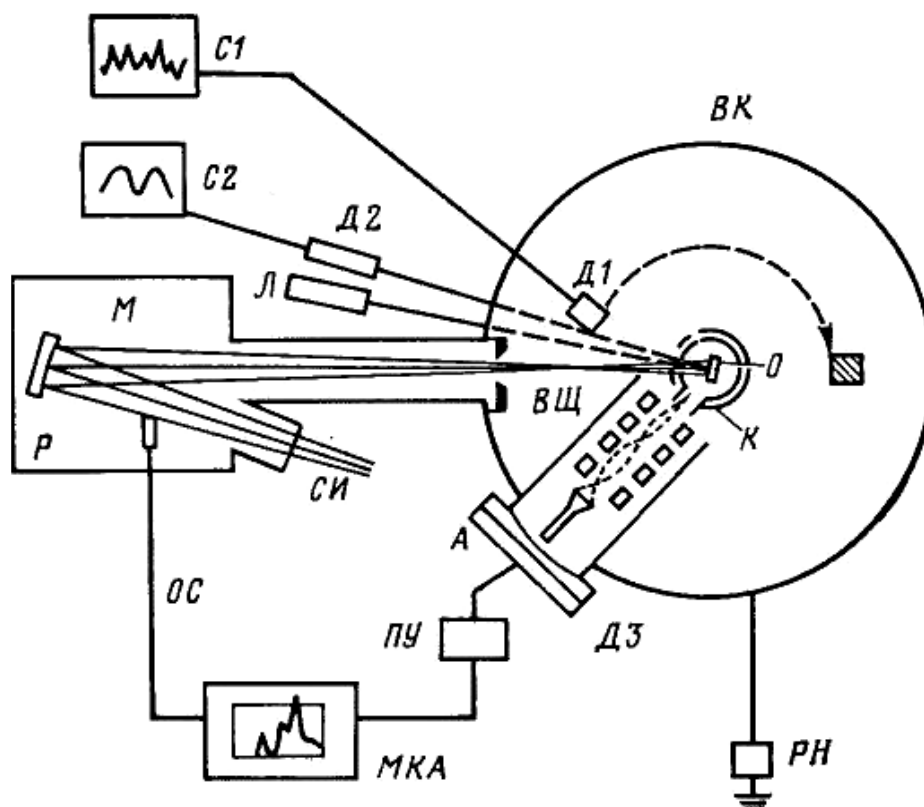


Рис. 1.25. Установка DESY для измерения отражения и фотоэмиссии: М — монохроматор; Р — дифракционная решетка; ВЩ — выходная щель; ВК — высоковакуумная камера; К — гелиевый криостат; О — образец; Д1, Д2 — детекторы; Л — лазер; А — анализатор энергии электронов; Д3 — детектор электронов; ПУ — предварительный усилитель; МКА — многоканальный анализатор; ОС — опорный сигнал; РН — регулируемое напряжение на образце; С1, С2 — сигналы с детекторов

Монохроматор М нормального падения собран по модифицированной схеме Водсворта с вертикальной дисперсией. Синхротронное излучение СИ падает на вогнутую дифракционную решетку, отразившись от плоского зеркала. Спектральный диапазон от 250 до 30 нм перекрывается с помощью двух взаимозаменяемых решеток. Разрешение монохроматора составляет 0,15–0,2 нм. При токе в накопителе 30 мА монохроматор обеспечивает плотность потока фотонов на образце, равную  $3 \cdot 10^{10}$  фотон/(нм·с).

Высоковакуумная камера ВК с давлением  $4 \cdot 10^{-9}$  Па включает в себя гелиевый криостат К, на котором закрепляется образец О, детекторы Д1 и Д2, анализатор энергии электронов А и систему подготовки образца без нарушения вакуума (на рис. 1.25 не показана). Криостат может пово-

рачиваться вокруг вертикальной оси, что позволяет установить образец оптимально относительно падающего излучения. Образцы напыляются на золотую подложку, электрически изолированную от криостата кварцевой пластиной. В процессе напыления образца его толщина контролируется.

Кривые энергетического распределения фотоэлектронов измеряются с помощью электростатического энергоанализатора, представляющего собой систему электростатических линз. Фотоэлектроны регистрируются детектором ДЗ (ВЭУ). Типичная скорость счета фотоэлектронов 1000 электрон/с при разрешении 200 мВ. Управление анализатором осуществляется подачей на него потенциалов  $V_0-V_u$ . В режиме измерения фотовыхода на подложку подается потенциал  $V$ , и анализатор собирает все выходящие из образца фотоэлектроны, что позволяет получать зависимость числа фотоэлектронов всех энергий от энергии квантов, падающих на образец.

Детектор Д1 регистрирует отраженное от образца излучение, что дает возможность измерения спектров отражения.

**Монохроматор ФЭС на накопителе «Сибирь-1».** Использование вакуумного ультрафиолетового излучения накопителей поставило задачу создания монохроматоров, обладающих повышенными вакуумными характеристиками. Одновременно требование высокого вакуума в объеме монохроматора увеличивает срок службы оптических элементов и позволяет сочленять монохроматор с установками для исследований по фотоэлектронной спектроскопии без применения дифференциальной откачки. В практике мирового оптического приборостроения не имеется приборов с прогревом корпуса до температуры 400 °С и использованием дифракционной решетки радиусом 3 м.

В совместной работе МГУ и ИАЭ им. И. В. Курчатова был проведен расчет и конструкторская разработка монохроматора на область 6–100 эВ для фотоэлектронной эмиссии (рис. 1.26) [25].

В основу оптической схемы монохроматора положена схема Водсворта. В качестве входной щели используется сгусток электронов на орбите накопителя «Сибирь-1». Синхротронное излучение от сгустка электронов через светопровод попадает на предварительное отклоняющее зеркало (угол падения пучка на зеркало  $12,5^\circ$ ),

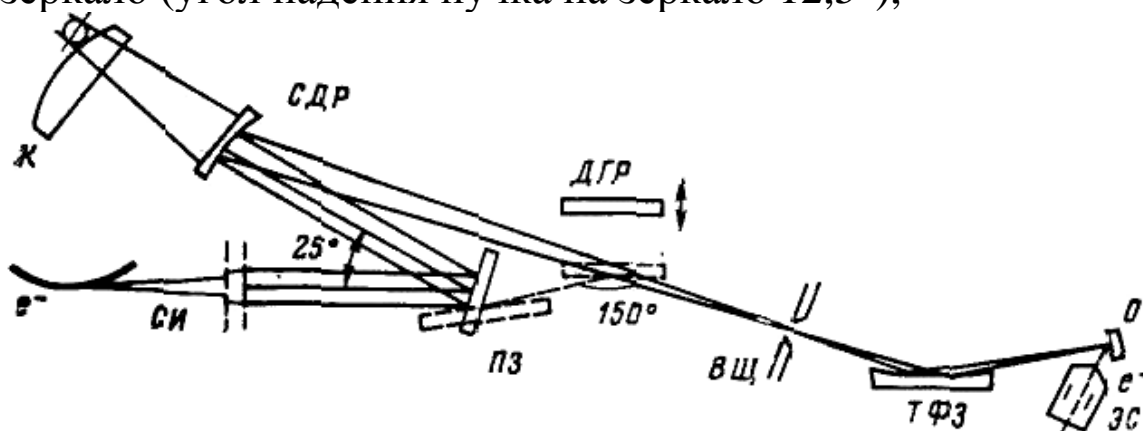


Рис. 1.26. Установка для фотоэлектронной спектроскопии на накопителе «Сибирь-1»:

ПЗ — поворотное зеркало; СДР — сферическая дифракционная решетка; К — копир; ДГР — дифракционная голографическая решетка; ВЩ — выходная щель; ТФЗ — тороидальное фокусирующее зеркало; О — образец; ЭС — электронный спектрометр

а затем на рабочую поверхность вогнутой дифракционной решетки с параметрами  $R=2992$  мм,  $N=1200-2400$  штрих/мм. Угол падения излучения на решетку в нулевом порядке  $7,5^\circ$ . Излучение разлагается дифракционной решеткой в спектр и фокусируется на выходной щели. За выходной щелью расположено торическое фокусирующее зеркало. Угол падения излучения на зеркало  $85^\circ$ . После фокусирующего зеркала выходной пучок горизонтален и сфокусирован на поверхности образца. Параметры торического фокусирующего зеркала: меридиональный радиус 5000 мм, сагиттальный радиус 38 мм. Сканирование спек-

тра в монохроматоре осуществляется вращением дифракционной решетки вокруг вершины с одновременным перемещением ее вдоль направления выходящего пучка. Такое сложное движение необходимо осуществлять из-за того, что при повороте дифракционной решетки (сканирование спектра) меридиональный фокус изменяет свое значение. Выходная щель может быть изменена в пределах 0–2 мм; высота выходной щели изменяется от 0 до 12 мм. За выходной щелью установлен блок фильтров для отсекаания высших порядков (кварц,  $MgF_2$ , пленка Al). В качестве покрытий оптических элементов использованы Au, Mo. Монохроматор с нормальным падением излучения на решетку перекрывает область спектра 6–40 эВ. Для перекрытия области 40–100 эВ используется схема скользящего падения.

Предварительно отклоняющее зеркало заменяется плоской дифракционной решеткой с  $N=1200$  штрих/мм. Угол падения СИ на плоскую дифракционную решетку в нулевом порядке дифракции выбран  $80^\circ$ . Дифрагированное монохроматическое излучение попадает на подвижное асферическое фокусирующее зеркало, с помощью которого фокусируется на выходную щель. С выходной щели тем же торическим фокусирующим зеркалом монохроматическое излучение фокусируется на образец. Плоская дифракционная решетка в схеме нормального падения может служить в качестве предварительного монохроматора.

Требование получения сверхвысокого вакуума в объеме монохроматора привело к необходимости развязки оптических элементов монохроматора с вакуумным объемом. Все основные оптические элементы установлены на массивном оптическом столе на отдельных опорах и имеют возможность проведения грубой и точной юстировки. Вакуумный объем имеет свои опоры и снабжен системой прогрева. Внутри вакуумного объема, поскольку он является светопроводящим, установлены блоки диафрагм для подавления рассеянного света. Для активного обезгаживания диафрагм путем прогрева они соединены с вакуумным объемом. Оптические элементы связаны с вакуумным объемом через сильфонные соединения. Наиболее сложным конструктив-

ным элементом является узел дифракционной решетки с системой сканирования. Для передачи вращения и перемещения на решетку применен сильфон большого диаметра с вынесенной из вакуума парой трения. Сложное движение дифракционной решетки плюс перемещение задается с помощью копира. Сканирование осуществляется с помощью шагового двигателя.

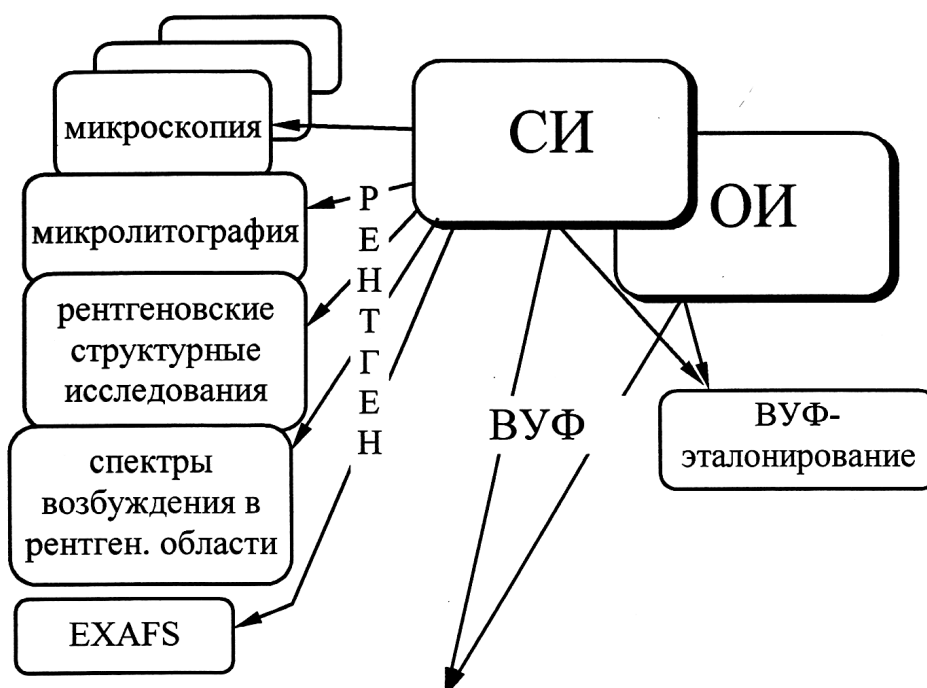
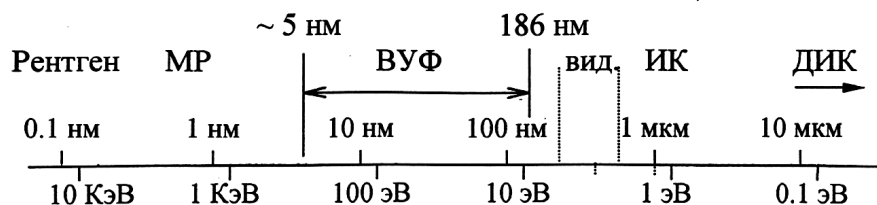
Предварительная откачка объема монохроматора осуществляется с помощью вакуумного поста, включающего форвакуумный, диффузионный и сорбционный цеолитовый, магниторазрядный НОРД-100 насосы. Непосредственно с объемом монохроматора связан магниторазрядный насос типа НМД-0,4 и сорбционный насос с распылением титана на охлажденную жидким азотом поверхность. Эти средства позволяют получить в объеме монохроматора давление  $10^{-8}$  Па. В монохроматоре, в основном, применено вакуумное уплотнение типа «конфлат». Торическое фокусирующее зеркало расположено в отдельном вакуумном объеме и снабжено насосом НМД-0,16. Вакуумные объемы разделены прямопролетными вентилями с металлическими уплотнениями.

В монохроматоре применены две системы мониторинга излучения:

на пучке синхротронного излучения, перед предварительным отклоняющим зеркалом часть пучка синхротронного излучения отклоняется на фотоприемник ФЭУ-85;

на монохроматическом пучке, пучок монохроматического излучения на выходной щели монохроматора попадает на торическое фокусирующее зеркало, имеющее покрытие из Au. При этом происходит фотоэффект. Возникающие фотоэлектроны регистрируются с помощью вторичного электронного умножителя.

## Глава 2. СПЕКТРОСКОПИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА С ПРИМЕНЕНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ



| Спектроскопия атомов, молекул и твердого тела |   |                        |                    |
|---|---|------------------------|--------------------|
|   | $h\nu$  | $e$                    | ИОНЫ               |
| Поглощение                                    | Люминесценция   | ЭСХА                   | масс-спектрометрия |
| Отражение R                                   | Спектры действия (окрашивание, термовысвечивание и проч.) | ФЭС                    |                    |
| Рассеяние $\sigma$                            |   | ФЭСУР<br>ДЭМЭ<br>..... |                    |

### 2.1. Методы спектроскопии СИ

Спектроскопия СИ в настоящее время включает области от инфракрасной до рентгеновской; в зависимости от объекта исследования — спектроскопию атомную, моле-

кулярную и твердого тела; в зависимости от объекта регистрации — спектроскопию фотонную, электронную, ионную. При регистрации взаимодействия падающего пучка фотонов измеряются поглощение, отражение (т. е. в итоге оптические константы) и рассеяние. При регистрации результатов взаимодействия излучения с веществом измеряются спектры действия СИ — это спектры возбуждения люминесценции и флюоресценции, термолюминесценции и др. Во всех этих методах регистрируются фотоны. При регистрации фотоэлектронов, созданных СИ при облучении вещества, существует целый ряд методов: ФЭС — фотоэлектронная спектроскопия, РЭС — рентгеновская электронная спектроскопия и др. При этом регистрируется распределение фотоэлектронов по энергиям и углам. Широко применяются методы электронной спектроскопии с возбуждением СИ, в частности ЭСХА — электронная спектроскопия для химического анализа и др. Для анализа результатов фотохимического взаимодействия СИ с веществом применяются также масс-спектрометрические методы.

Общим для всех спектроскопических методов является измерение тех или иных характеристик взаимодействия излучения с веществом (поглощение, отражение, рассеяние, возбуждение и др.) в зависимости от энергии падающего на вещество излучения. И если в оптической спектроскопии использовалась область энергий до 5 эВ (инфракрасная, видимая, ультрафиолетовая), то возможность использования такого источника, как СИ, расширила ее в тысячи раз (до десятков килоэлектронвольт, т. е. на ВУФ и рентгеновскую области).

## **2.2. Оптические константы**

При изучении взаимодействия электромагнитного излучения с конденсированными состояниями вещества



большую роль играет феноменологическое описание распространения волн в среде [6]. Все феноменологические константы вводятся в некоторых идеализированных условиях. К константам такого рода относятся диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ , коэффициенты преломления и поглощения  $n$  и  $\kappa$ . Последовательное введение этих констант возможно при рассмотрении взаимодействия света с однородной бесконечной средой. Плоская электромагнитная волна может быть описана вектор-потенциалом  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{Re} \mathbf{A}_0 e^{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t}$ . В однородном изотропном случае волновой вектор волны  $\mathbf{k}$  связан с частотой  $\omega$  соотношением

$$k = \frac{\omega}{c} \tilde{n} s, \text{ где } s - \text{ единичный вектор направления рас-}$$

пространения плоской волны;  $c$  – скорость света;  $\tilde{n} = n + i\kappa$  – комплексный показатель преломления, связанный с комплексными диэлектрической  $\tilde{\epsilon}$  и магнитной  $\tilde{\mu}$  проницаемостями.  $\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\epsilon}\tilde{\mu}}$ . Если ограничиваться только немагнитными средами, то  $\tilde{\mu} = 1$ . Действительная и мнимая части  $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  связаны с  $n$  и  $\kappa$ :

$$\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2; \quad \epsilon_2 = 2n\kappa;$$

$$n = \{[\epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2}]/2\}; \quad \kappa = \{[-\epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2}]/2\}^{1/2}. \quad (2.1)$$

Введение двух пар феноменологических констант связано с тем, что в процессе измерений непосредственно получают  $n$  и  $\kappa$ , а теоретические расчеты выражают  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  через микроскопические величины.

Вектор Умова—Пойнтинга в электромагнитной волне вдоль направления распространения  $x$  оказывается равным

$$|S| = S_x = \frac{c}{4\pi} [EH]_x = \frac{\omega^2 |A_0|^2}{8\pi c} e^{-2\alpha x/c}. \quad (2.2)$$

Такая же зависимость от координат будет наблюдаться и для интенсивности плоской электромагнитной волны. Параметр  $\alpha = 2\omega\kappa/c$  называют коэффициентом поглощения

света в веществе. Он непосредственно измеряется и выражается в  $\text{см}^{-1}$ . При этом интенсивность света падает по закону Ламберта  $I \sim \exp(-\alpha x)$ .

При исследовании взаимодействия света с веществом основополагающим понятием служит понятие о частотной дисперсии, т. е. о зависимости феноменологических констант от частоты падающего света. Практически все спектроскопические исследования сводятся к изучению зависимости различных процессов от  $\omega$ . Поскольку абсолютные значения  $\omega$  в области видимого света составляют  $\sim 10^{15} \text{ с}^{-1}$ , предпочитают говорить о длине волны  $\lambda = 2\pi c/\omega$  или об энергии фотона  $h\nu$ , измеряемой в электрон-вольтах. Энергия фотона, эВ, связана с длиной волны, нм,

$$h\nu = 1239,8/\lambda.$$

Мнимая часть диэлектрической проницаемости  $\epsilon_2(\omega)$  непосредственно связана с реальными переходами между электронными состояниями в твердом теле (а в инфракрасной области и между колебательными состояниями решетки, связанными с поляризационными оптическими фононами):

$$\epsilon_2(\omega) = 4\pi^2 N \sum_{i,f} [1 - F(E_f)] F(E_i) \langle f | e \sum_j r_j \pi | i \rangle|^2 \delta(h\nu - h\nu_{fi}),$$

где  $h\nu_{if} = E_f - E_i$  – разность энергий конечного  $f$  и начального  $i$  состояний;  $\langle f | e \sum_j r_j \pi | i \rangle$  – матричный элемент диполь-

ного момента перехода между начальным и конечным состояниями ( $\pi$  — вектор поляризации света, суммирование проводится по всем электронам твердого тела);  $F(E)$  – функция распределения состояний в твердом теле по энергии (для чисто электронных переходов – фермиевская функция распределения). Наличие множителя  $[1 - F(E_f)] \times F(E_i)$  приводит в случае низких температур к тому, что начальное состояние должно быть заполненным, а ко-

нечное пустым. Для диэлектриков это означает, что переходы происходят из валентной зоны (или с основного уровня) в зону проводимости, а для металлов с состояний под поверхностью Ферми в состояние над ней. Множитель  $N$  связан с числом ячеек в твердом теле (если волновые функции нормировать на элементарную ячейку).

Изучение диэлектрических констант  $\alpha$ ,  $\epsilon_2$  и других дает наиболее прямую информацию о внутренних процессах в кристаллах. Однако в силу ряда причин непосредственное измерение этих констант бывает затруднено. Например, в области фундаментального поглощения для измерения  $\alpha$  необходимы чрезвычайно тонкие слои вещества ( $\approx 10^{-5}$  см<sup>-1</sup>). Поэтому одной из основных задач спектроскопии является задача косвенных измерений диэлектрических констант. Широко распространены измерения коэффициента отражения света  $R$ , имеющие и значительную самостоятельную ценность.

Для того чтобы получить связь коэффициента отражения с коэффициентами преломления  $n$  и поглощения  $k$ , рассматривается идеализированная задача отражения света, падающего из вакуума на полубесконечную однородную среду под углом  $\theta$  между нормалью к поверхности и направлением распространения света. При этом для получения коэффициента отражения падающей волны используют непрерывность тангенциальных к поверхности компонент электрического поля волны и скачок нормальных компонент с учетом комплексного показателя преломления  $n+ik$ . Получаемые формулы носят название формул Френеля. Для разных поляризованных коэффициенты отражения имеют вид (рис. 2.1).

$$R_{\perp} = \frac{(a - \cos \theta)^2 + b^2}{(a + \cos \theta)^2 + b^2};$$

$$R_{\parallel} = \frac{(a - \sin \theta \operatorname{tg} \theta)^2 + b^2}{(a + \sin \theta \operatorname{tg} \theta)^2 + b^2};$$

$$a^2 = \left( d + \sqrt{d^2 + 4n^2 \kappa} \right) / 2;$$

$$b^2 = \left( -d + \sqrt{d^2 + 4n^2 \kappa^2} \right) / 2; \quad d = n^2 - \kappa^2 - \sin^2 \theta. \quad (2.3)$$

При нормальном падении  $\theta=0$ ,  $a=n$ ,  $b=\kappa$ . При  $\kappa=0$   $R_{\parallel}$  обращается в нуль для угла падения, равного углу Брюстера  $\theta_{\text{Br}}$ . При малых  $\kappa \ll 1$  картина в целом такая же, но коэффициент отражения  $R_{\parallel}$  в нуль уже не обращается. При больших  $\kappa$  зависимость коэффициента отражения от поляризации пропадает. Коэффициент отражения не зависит от поляризации и для малых углов падения. Практически в области  $0 \leq \theta < 12^\circ$  можно не различать поляризацию падающего излучения. Такая зависимость коэффициента отражения от угла падения приводит к тому, что при применении зеркал в спектральной аппаратуре необходимо учитывать изменение поляризации при отражении. В области больших углов падения (скользящее падение,  $\theta \rightarrow 90^\circ$ ) коэффициент отражения резко возрастает и приближается к единице.

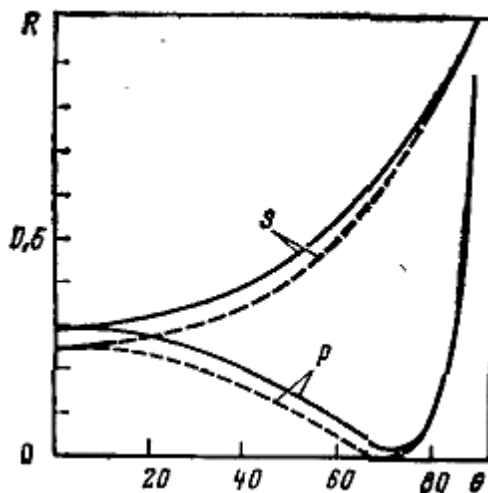


Рис. 2.1. Вычисленный коэффициент отражения для компонент поляризации без поглощения,  $n=3$ ,  $\kappa=0$  (пунктир) и с поглощением,  $n=3$ ,  $\kappa=1$  (сплошная) ( $s$  и  $p$  — плоскость падения перпендикулярна и параллельна  $E$ )

Рассмотрим коротко ряд способов измерения оптических констант. В широкой области спектра возможно непосредственное измерение только коэффициента отражения  $R$ . Непосредственное измерение  $n$  ограничено областью прозрачности кристалла ( $\alpha \leq 1 \text{ см}^{-1}$ ). Однако измерение поглощения в области фундаментального поглощения, как уже указывалось, требует очень тонких слоев вещества. Поэтому большое число косвенных методов определения оптических констант предусматривает измерение коэффициента отражения. Поскольку из этих измерений необходимо получить две независимые константы  $n$  и  $k$  (или  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ ), то приходится измерять 2 раза коэффициент отражения света при разных условиях. Можно привести несколько способов:

1. Измерение коэффициентов отражения света  $R_1$  и  $R_2$ , падающего под двумя углами к поверхности  $\theta_1$  и  $\theta_2$ .
2. Измерение  $R_1$  и  $R_2$  света с различной поляризацией.
3. Иммерсионные методы, при которых сравниваются коэффициенты отражения от кристалла в вакууме (на воздухе) и в прозрачной жидкой среде с известным показателем преломления. Эти методы применимы только в той спектральной области, где жидкости прозрачны.

Перечисленные методы приводят к системе двух уравнений, выражающих  $R_1$  и  $R_2$  через константы  $n$  и  $k$ . Решить такие системы можно. Однако эти методы имеют следующее принципиальное ограничение. В ряде областей изменения  $n$  и  $k$  малым изменениям коэффициентов отражения  $\Delta R_1$  и  $\Delta R_2$  соответствуют большие изменения оптических констант  $\Delta n$  и  $\Delta k$ . Поскольку точность измерения  $R$  ограничена, погрешности при определении коэффициента отражения приводят к значительным погрешностям при вычислении оптических констант. Это сильно сужает область применимости приведенных выше методов.

В ряде случаев эффективно применяют эллипсометрические измерения. При этом исследуют превращение линейной поляризации падающего света в эллиптическую, что дает возможность определить комплексный коэффициент отражения  $\tilde{r}_\perp$  или  $\tilde{r}_\parallel$ . Метод ограничен из-за сложности получения поляризованного света в некоторых областях спектра.

Поляризационная техника для ВУФ-области пока мало разработана [8]. Пропускающие поляризаторы, использующие двойное лучепреломление, обеспечивают более высокие степени поляризации, чем отражательные, однако их применение ограничено областью прозрачности используемых материалов ( $\sim 10$  эВ). В ВУФ-области активно используются отражательные поляризаторы из трех или четырех зеркал, как правило, с золотым покрытием. Впрочем, уже используют и комбинированные зеркала из металла и диэлектрика. Поляризаторы из трех и четырех зеркал конструируют, чтобы луч не изменял направле

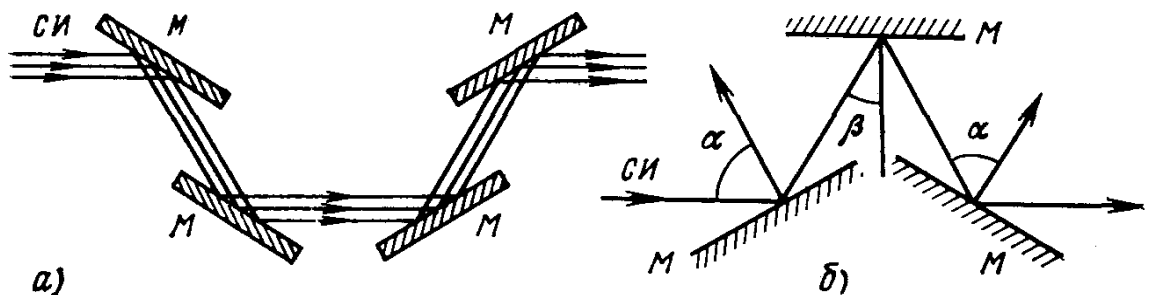


Рис. 2.2. Поляризаторы для работы с СИ:

а—четырёхзеркальный; б — трёхзеркальный; М— зеркала с золотым покрытием

ние (рис.2.2). Для поляризатора с тремя зеркалами  $2\alpha-\beta=90^\circ$  и углы  $\alpha$  и  $\beta$  приблизительно равны углу Брюстера в требуемом спектральном интервале. Для поляризатора с четырьмя зеркалами все углы равны. Система из четырех зеркал является хорошим поляризатором ( $\rho=R_p/R_s=0,2$ ), хотя и обладает малым пропусканием.

Для проведения измерений отражения с учетом поляризации СИ, сверхвысокого вакуума, необходимости изменения угла падения СИ на образец создаются специальные рефлектметры. Поворот в этот рефлектметр должен быть введен без нарушения сверхвысокого вакуума

— это магнитные поворотные муфты. Рефлектометр, изображенный на рис. 2.3, позволяет измерять зависимость отражения, пропускания и фотоэмиссии от угла и поляризации для пленок, полученных напылением непосредственно в вакууме. Измерения отражения могут проводиться при углах падения от 15 до 82,5°. Общее кольцо, на котором укреплены образец и детектор, может быть повернуто на 90° вокруг направления падения СИ, что позволяет переходить от почти полной s-поляризации падающего на образец излучения (см. рис. 2.3) к почти полной р-поляризации.

### 2.3. Дисперсионные соотношения Крамерса – Кронига

Все перечисленные выше методы определения оптических констант требуют измерения двух значений на одной частоте падающего света. Существует достаточно надежный способ определения оптических констант по измерениям коэффициента отражения света в широкой области спектра. Предварительно необходимо сделать несколько замечаний о свойствах оптических констант.

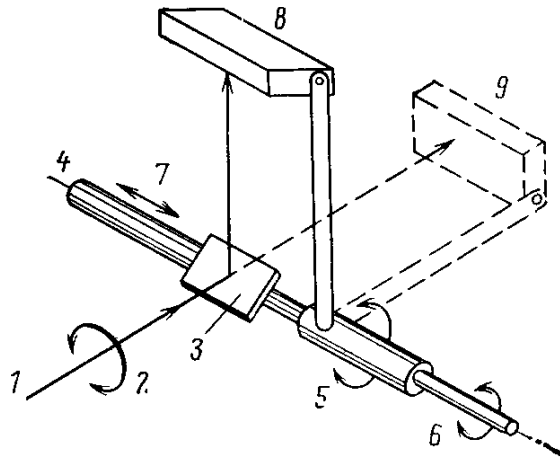


Рис. 2.3. Принцип конструкции рефлектометра для работ с СИ:

1—СИ после монохроматора; 2—механизм поворота рефлектометра вокруг оси падающего СИ (переход от s- к р-поляризации); 3—образец; 4—ось поворота для изменения угла положения детектора и угла установки образца; 5—поворот детектора; 6—поворот образца; 7—направление вывода образца из пучка СИ; 8—детектор (измерение отраженного излучения); 9—положение детектора при выведенном образце (измерение интенсивности падающего излучения  $I_0$ )

Диэлектрическая проницаемость  $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  связывает Фурье-компоненты индукции и напряженности электрического поля. Функцию  $\tilde{\epsilon}(\omega)$ , определенную при действительных  $\omega$ , можно аналитически продолжить в область комплексных  $\tilde{\omega}$ . В силу принципа причинности индукция может быть связана с напряженностью электрического по-

ля лишь в предшествующие моменты времени. Это приводит к тому, что  $\tilde{\epsilon}(\omega)$  не будет иметь особенностей в верхней полуплоскости  $\tilde{\omega}$ . Применение теории функций комплексного переменного к такого рода функции дает возможность записать интегральную связь  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ :

$$\begin{aligned}\epsilon_1(\omega) - 1 &= \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{x \epsilon_2(x)}{x^2 - \omega^2} dx; \\ \epsilon_2(\omega) - \frac{4\pi\sigma}{\omega} &= -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_1(x)}{x^2 - \omega^2} dx\end{aligned}\quad (2.4)$$

Символ  $P$  перед интегралом показывает, что интеграл берется в смысле главного значения;  $\sigma$ —проводимость на постоянном токе (для диэлектриков можно считать  $\sigma=0$ ). Соотношения (2.4) по имени авторов называются дисперсионными соотношениями Крамерса – Кронига. Аналогичные соотношения можно записать для функций  $n$  и  $k$ . Эти соотношения позволяют в принципе знать только одну функцию –  $\epsilon_1$  или  $\epsilon_2$ , но во всей области частот. Можно получить нелинейное интегральное уравнение, определяющее эти функции через коэффициент отражения. Однако решить его чрезвычайно трудно. Рядом авторов был предложен метод нахождения оптических констант из дисперсионных соотношений несколько другого вида. При этом в качестве аналитической функции в верхней полуплоскости рассматриваются логарифмы комплексного коэффициента отражения по амплитуде  $\tilde{r} = \sqrt{R}e^{i\varphi}$ , где  $\varphi$  – фазовый сдвиг при отражении. Для функции  $\ln \tilde{r} = \frac{1}{2} \ln R(\omega) + i\varphi(\omega)$  можно записать

$$\varphi(\omega) = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{R(x)}{R(\omega)} \frac{dx}{x^2 - \omega^2}.\quad (2.5)$$



$\ln \tilde{r}$  не является «хорошей» аналитической функцией в верхней полуплоскости, поскольку  $\tilde{r}$  может обращаться в нуль, что проявляется в наличии точек ветвления соответствующей функции. Поэтому (2.5) имеет приближенный характер. Зная коэффициент отражения, можно вычислить фазу  $\varphi$ , а затем и константы  $n$  и  $k$

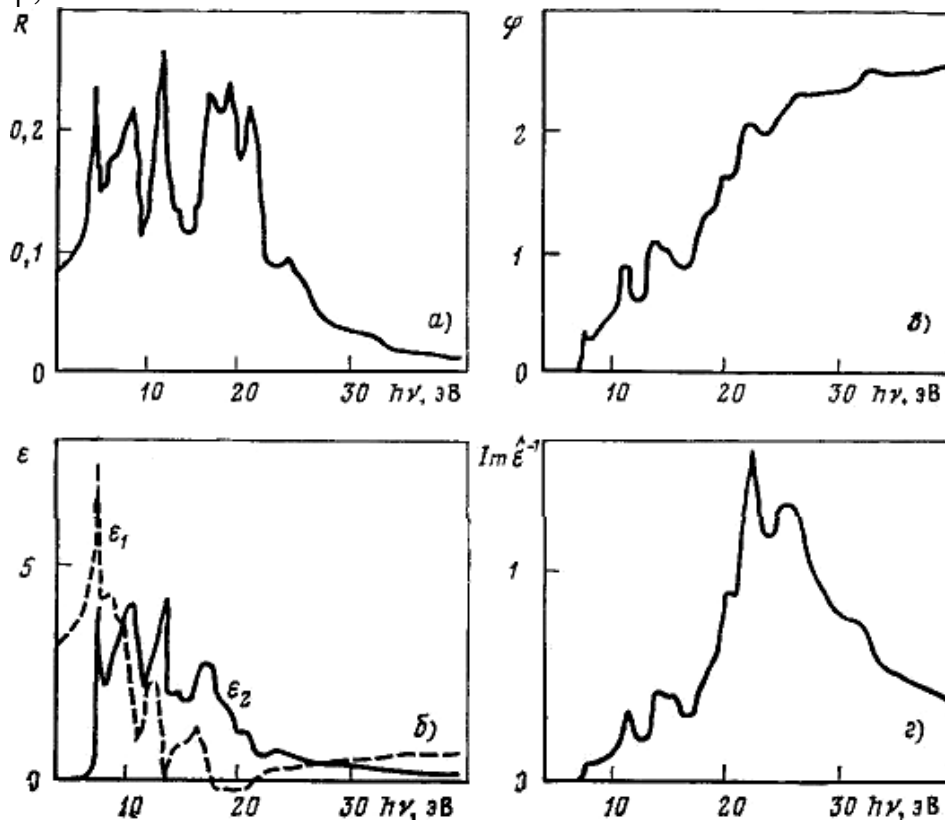


Рис. 2.4. Применения соотношений Крамера – Кронига для вычисления констант:

а—спектр отражения MgO, измеренный с СИ; б — диэлектрические постоянные  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ ; в—фаза; г — характеристические потери (мнимая часть  $\epsilon$ )

(рис. 2.4). При этом приходится сталкиваться с тем обстоятельством, что коэффициент отражения известен только в ограниченной области частот от  $\omega_{\min}$  до  $\omega_{\max}$ . Ядро интегрального преобразования (2.5) плохо спадает с ростом частоты, поэтому вклад внешних областей до 0 до  $\omega_{\min}$  и от  $\omega_{\max}$  до  $\infty$  является существенным. Возникает задача аппроксимации  $R$  в двух внешних областях. Обычно коэффициент отражения в области малых частот можно аппроксимировать литературными данными. Кроме того,

область до  $\omega_{\min}$  обычно попадает на область прозрачности вещества, при этом  $\varphi=0$ , поскольку  $\tilde{r}$  действительно. Аппроксимация в высокочастотной области обычно основывается на поведении диэлектрической проницаемости на очень больших частотах. Если эти частоты много больше характерных частот электронов в атомах, то диэлектрическая проницаемость имеет вид

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{4\pi N e^2}{m\omega^2}; \quad \varepsilon_2(\omega) \sim 1/\omega^3, \quad \omega \rightarrow \infty, \quad (2.6)$$

где  $N$ —число электронов в единице объема во всех атомах;  $m$  и  $e$ —масса и заряд свободного электрона. Пользуясь этой зависимостью, можно показать, что  $R \sim \omega^{-4}$  на больших частотах. К сожалению, границы применимости этой формулы лежат выше частот всех электронных переходов в твердом теле. Для тяжелых атомов это соответствует далекой рентгеновской области. Однако, если  $\omega_{\max}$  находится в области, в которой переходы из внутренних оболочек атомов еще невозможны, а переходы из внешних оболочек уже исчерпаны, диэлектрическая проницаемость также описывается формулой (2.6), в которой под  $N$  понимается число электронов на соответствующих внешних оболочках атомов. Этот метод определения диэлектрических констант с помощью соотношений Крамерса — Кронига является одним из основных в области фундаментального поглощения.

Дисперсионные соотношения позволяют получить ряд интересных интегральных соотношений. В частности, на больших частотах можно записать

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = -\frac{2}{\pi\omega^2} \int_0^{\infty} x \varepsilon_2(x) dx,$$

поскольку  $\varepsilon_2(\omega) \rightarrow 0$  при  $\omega \rightarrow \infty$ . Сравнение этой формулы с соотношением (2.6) позволяет написать следующее правило сумм:

$$\frac{m}{2\pi^2 e^2} \int_0^\infty \omega \varepsilon_2(\omega) d\omega \equiv \int_0^\infty f(\omega) d\omega = N. \quad (2.7)$$

Здесь введена сила осцилляторов  $f(\omega) d\omega \equiv \frac{m\omega\varepsilon_2(\omega)}{2\pi^2 e^2} d\omega$ , приходящихся на интервал частот  $d\omega$ . Правило сумм (2.7) выражает тот факт, что сумма всех сил осцилляторов в единице объема равна числу электронов в единице объема. В другом пределе  $\omega \rightarrow 0$  для диэлектриков можно получить

$$\varepsilon_1(0) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\omega} d\omega \equiv \frac{4\pi e^2 N}{m} \overline{\omega^{-2}},$$

где черта означает усреднение с помощью силы осцилляторов,

$$\overline{\omega^{-2}} \equiv \frac{1}{N} \int_0^\infty f(\omega) \frac{d\omega}{\omega^2}.$$

Аналогичные правила сумм можно записать и для показателей преломления  $n$  и поглощения  $\kappa$ .

При прохождении через вещество электрон интенсивно взаимодействует со всеми возможными возбуждениями. Рассматривая только электростатическое взаимодействие через продольное электрическое поле, разумеется, необходимо учитывать поляризацию веществ. Можно показать, что потери энергии электрона на создание возбуждения с импульсом  $\hbar q$  и энергией  $\hbar\omega$  пропорциональны

$$-\text{Im } \varepsilon^{-1}(\omega, q) = \frac{\varepsilon_2(\omega, q)}{|\overline{\varepsilon}(\omega, q)|^2}. \quad (2.8)$$

Вообще говоря,  $\varepsilon(\omega, q)$  должна соответствовать продольной, а не поперечной части тензора диэлектрической проницаемости. Однако в приближении случайных фаз продольная и поперечная проницаемости равны друг другу, поэтому для вычисления (2.8) можно пользоваться поперечной частью  $\varepsilon$ .

Согласно (2.8) потери энергии квантами  $\hbar\omega$  отличны от нуля в двух случаях. Если  $\varepsilon_2(\omega) \neq 0$ , то возбуждаются такие электронные состояния, которые дают вклад в  $\varepsilon_2$  на соответствующей частоте. Тем самым электрон, теряя энергию, рождает новые электронные возбуждения. Правда вклад разных состояний меняется в силу изменения  $1/|\varepsilon(\omega)|^2$  с частотой. В частности, он возрастает с уменьшением  $|\varepsilon(\omega)|$ . Наиболее интересный вклад в потери энергии возможен и при  $\varepsilon_2(\omega)=0$ . В том случае, если  $\varepsilon_1(\omega_{pl})=0$ ,  $1/|\varepsilon(\omega)|^2 \approx \frac{\pi\omega_{pl}}{2} [\delta(\omega - \omega_{pl}) - \delta(\omega + \omega_{pl})]$ . Частота, при которой  $\varepsilon_1$  обращается в нуль, называется плазменной частотой. При этом возбуждаются особые квазичастицы – плазмоны, являющиеся продольными колебаниями электрического поля. Случай  $\varepsilon_2=0$  соответствует модели свободных электронов. При этом

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{4\pi n e^2}{m\omega^2}, \quad (2.9)$$

где  $n$ —концентрация и  $m$ —масса свободных электронов.

Из (2.9) получаем

$$\omega_{pl} = \sqrt{4\pi n e^2 / m}. \quad (2.10)$$

В действительности при больших частотах, при которых  $\varepsilon_2(\omega)$  уже равно нулю, из дисперсионных соотношений Крамерса – Кронига (2.4) можно получить (2.9). В качестве  $n$  здесь стоит плотность валентных электронов, переходы с которых к юр; уже исчерпаны. Однако в большинстве случаев выражение для  $\omega_{pl}$  (2.10) есть лишь грубая оценка. Даже в металлах это соотношение в большинстве случаев неприменимо. В действительности  $\omega_{pl}$  необходимо определять из условия  $\tilde{\varepsilon}(\omega_{pl})=0$ . В силу комплексности  $\tilde{\varepsilon}$  выражение для плазменной частоты также получается комплексным, причем мнимая часть  $\tilde{\omega}_{pl}$  растет с ростом  $\varepsilon_2(\text{Re } \tilde{\omega}_{pl})$ .

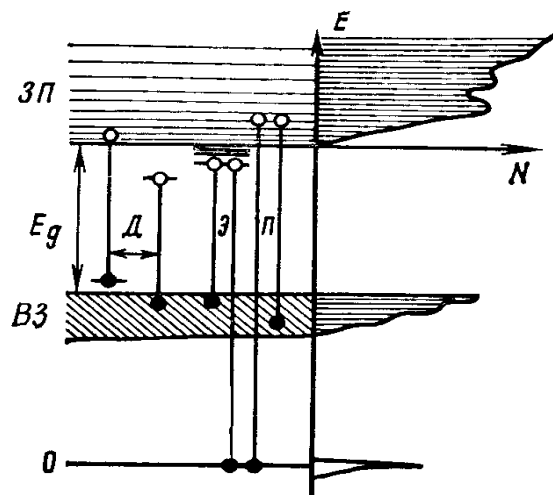
Тем самым плазмоны становятся короткоживущими. В большинстве диэлектриков максимум  $-\text{Im } 1/\tilde{\epsilon}$  на частоте  $\tilde{\omega}_{\text{pl}}$  имеет полуширину порядка нескольких электрон-вольт, т. е. время жизни плазмона  $10^{-15}$  с. Только в металлах плазмон является относительно долгоживущим возбуждением, и именно там он наиболее достоверно определяется через характеристические потери электронов.

## 2.4 Спектры твердых тел, зонная структура

Исследования в ВУФ и низкоэнергетической рентгеновской областях дают очень важную информацию для понимания электронной структуры твердого тела [6]. Существенный прогресс в этой области стал возможен благодаря, с одной стороны, применению СИ, с другой – теоретическим расчетам зонной структуры. Теоретический расчет дает дисперсию энергии от волнового вектора и приведенную плотность состояний в зависимости от энергии. На рис. 2.5 показана упрощенная зонная схема твердого тела с указанием переходов, вызванных взаимодействием излучения с твердым телом. Край фундаментального поглощения кристалла связан с шириной запрещенной зоны  $E_g$  и вызван переходом электрона из валентной зоны в зону проводимости. В запрещенной зоне показаны уровни, связанные с примесями и собственными дефектами решетки. На схеме показаны оптические переходы, определяющие структуру поглощения кристалла, как фундаментального, так и примесного.

Рис. 2.5. Схема взаимодействия излучения с твердым телом:

$E$  — ось энергий;  $E_g$  — ширина запрещенной зоны;  $D$  — переходы с уровней дефектов;  $\mathcal{E}$  — экситоны;  $\Pi$  — поглощение;  $BZ$  — валентная зона;  $ЗП$  — зона проводимости;  $O$  — уровни остова;  $N$  — приведенная плотность состояний;  $\circ$  — электроны;  $\bullet$  — дырки



Использование СИ для исследования спектров твердых тел позволило расширить спектральную область измерений и систематически исследовать переходы из внутренних состояний остова, плоских в пространстве квазиимпульса. Исследование таких переходов позволяет получить дополнительную информацию о структуре зоны проводимости. На схеме показаны также и переходы, связанные с фотоэмиссией электронов.

Электронные возбуждения в твердом теле, как правило, рассматриваются в одноэлектронном приближении [26]. В рамках этого приближения элементарные возбуждения в кристалле представляют собой возбужденные состояния одного электрона, описываемые блоховской волновой функцией, которая зависит от квазиимпульса электрона  $\hbar\mathbf{k}$ . В периодической решетке импульс  $\hbar\mathbf{k}$  принимает значения в пределах зоны Бриллюэна в пространстве квазиимпульса. Теоретические зонные расчеты дают зависимость энергии одноэлектронного состояния от импульса  $\hbar\mathbf{k}$ . На рисунках изображают зависимость  $E(\mathbf{k})$  не по всей зоне Бриллюэна, а лишь вдоль высокосимметричных направлений (рис. 2.6). Греческие и латинские буквы соответствуют различным симметричным точкам в зоне. Расчеты дают систему уровней, образующих разрешенные зоны по оси энергии. В диэлектриках валентная зона полностью заполнена, а зона проводимости — пустая. Под действием света происходят

переходы из валентной зоны или более глубоко лежащих осовных состояний в зону проводимости. Поскольку им

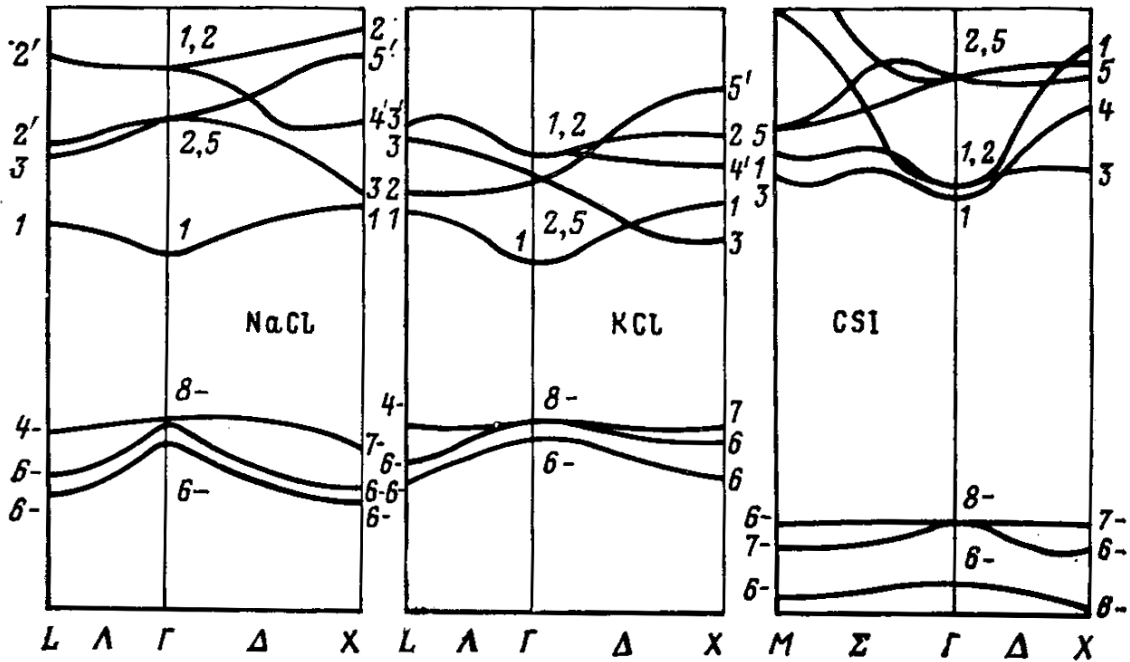


Рис. 2.6. Зонная схема щелочно-галогидных кристаллов

пульс фотона много меньше характерного значения импульса электрона порядка  $h\pi/a$ , где  $a$  – постоянная решетки, переходы происходят с сохранением импульса электрона (прямые переходы). Вклад таких переходов в коэффициент поглощения имеет некоторые особенности при изменении энергии падающего фотона. Поглощение отсутствует, если  $h\nu < E_g$ , где  $E_g$  – ширина запрещенной зоны (расстояние между валентной зоной и зоной проводимости). Если  $h\nu > E_g$ , то поглощение возрастает в случае разрешенных переходов как  $(h\nu - E_g)^{1/2}$ , а в случае запрещенных – как  $(h\nu - E_g)^{3/2}$ . Такого рода особенности в спектре носят название особенностей Ван-Хова. К аналогичным особенностям приводят переходы не только на самом краю поглощения, но и переходы в любых высокосимметричных точках в зоне Бриллюэна. Поэтому особенности в спектрах поглощения интерпретируются по тем точкам зо-

ны Бриллюэна, которые вносят наиболее изменяющийся вклад на данной частоте.

В случае, когда максимум валентной зоны и минимум зоны проводимости лежат в разных точках зоны Бриллюэна, граница прямых переходов оказывается больше  $E_g$ . В этом случае определяющими поглощение переходами в области выше  $E_g$  становятся непрямые переходы — поглощение фотона с участием (испусканием или поглощением) фонона. Зависимость от энергии падающих фотонов при этом более слабая. К тому же она сильнее подвержена влиянию температуры, поскольку от температуры в высокой степени зависит вероятность испускания и поглощения фонона.

Переходы из валентной зоны в зону проводимости дают информацию о комбинированной межзонной плотности состояний, поскольку при изменении энергии фотона меняется как начальное, так и конечное состояние электрона. В связи с этим крайне важную информацию о плотности состояний в зоне проводимости дают более энергетичные переходы с остовных уровней. Поскольку внутренние электроны в атомах сильно связаны, энергия остовных состояний очень слабо меняется с изменением квазиимпульса (зоны становятся плоскими). Тем самым при изменении энергии фотона начальное состояние при переходах с остовных уровней практически не меняется, а меняется только состояние в зоне проводимости. Подробные исследования таких переходов в области 20—100 эВ вообще стали возможными только благодаря применению СИ.

Для диэлектриков с большой шириной запрещенной зоны такая схема одноэлектронных переходов не позволяет полностью объяснить зависимость спектров поглощения от энергии фотона. В большинстве диэлектриков на краю поглощения наблюдаются не особенности корневого типа — особенности Ван-Хова, а достаточно резкие миниму-



мы. Такого же рода максимумы появляются и при исследовании переходов с остовных уровней. Эти особенности связаны с другим типом квазичастиц в твердом теле — экситонами, появляющимися в результате кулоновского взаимодействия электрона зоны проводимости с дыркой в валентной зоне или на остовном уровне. В простейшей модели экситона Ванье – Мотта кулоновское взаимодействие электрона и дырки приводит к образованию связанных состояний и появлению водородоподобной дискретной структуры для плотности состояний для значений энергии ниже края поглощения. Энергии состояний определяются формулой

$$E = E_g - R_{эф}/n^2, \quad (2.11)$$

где  $R_{эф} = \mu e^4 / 2\hbar \epsilon^2$  — эффективная постоянная Ридберга;  $\mu$  — приведенная масса экситона;  $\epsilon$  — статическая диэлектрическая проницаемость вещества;  $n$  — главное квантовое число. Однако полный набор экситонных состояний водородоподобного типа не проявляется по ряду причин. Во-первых, форма линии перехода в каждое из этих состояний имеет конечную ширину, поэтому состояния с большим  $n$  не разрешаются. Во-вторых, потенциал взаимодействия электрона и дырки отличается от кулоновского: за счет различных эффектов, в частности, экранировки, он становится короткодействующим. В таком потенциале возможно существование лишь конечного числа связанных состояний. Кулоновское взаимодействие электрона и дырки проявляется не только в появлении переходов с энергией меньше  $E_g$ , но и в искажении формы коэффициента поглощения на пороге. Искажение захватывает область порядка  $2R_{эф}$  над порогом, что исключает возможность наблюдения особенностей Ван-Хова. В качестве примера приведем результаты исследования оксида магния, которые позволят более последовательно проанализировать получаемые с использованием СИ данные. Спектры отражения MgO в

области 5—30 эВ были получены на ускорителе ФИАН С-60 [27], а до 40 эВ — на DESY [28]. В пересчитанном по спектру отражения по соотношениям Крамерса—Кронига спектре поглощения MgO (см. рис. 2.4) в области собственного поглощения MgO ( $10^5$ — $2 \cdot 10^6$  см<sup>-1</sup>) создаются анионные экситоны (7,58 эВ), а при энергии фотонов  $h\nu \geq E_g$  — разделенные электроны и дырки. В области 7,7—25 эВ дырки образуются в валентной (L<sub>II</sub>, III- уровни кислорода) зоне, в области 25—30 эВ (L<sub>I</sub>-уровни кислорода). При возбуждении твердого тела в области переходов с остовных уровней наблюдается еще ряд эффектов, не укладывающихся в рамки одноэлектронного приближения. Кулоновское взаимодействие электронных и дырочных состояний в твердом теле, как уже было сказано, приводит к образованию остовных экситонов. Однако в области переходов с глубоких уровней той же энергией обладают и другие состояния, например состояния непрерывного спектра (разделенные электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне или других остовных зонах), а также двух- и более кратные электронные возбуждения. Кулоновское взаимодействие остовного экситона с состояниями непрерывного спектра приводит к эффекту Фано — резкому изменению формы линии поглощения. Вместо симметричного максимума, полуширина которого определяется временем жизни экситона, появляется асимметричная линия поглощения с провалом на одном из краев. В ряде случаев наблюдаются антирезонансы — на месте возбуждения остовного экситона наблюдается резкий провал в спектре поглощения. Этот эффект объясняется интерференцией дискретных экситонных состояний и состояний непрерывного спектра. В атомной спектроскопии этому эффекту соответствует эффект автоионизации.

Взаимодействие остовных экситонов с двухэлектронными состояниями приводит к эффекту Оже—распаду на

два и более низкоэнергетических состояния. Этот эффект имеет двойное значение. Во-первых, он приводит к конечному времени жизни экситонных состояний, которое проявляется в уширении линии поглощения. Для не слишком тяжелых атомов эффект Оже является определяющим в уширении линии поглощения. Кроме этого эффекта ширина линии поглощения определяется радиационным временем жизни и вероятностью испускания фононов. Во-вторых, эффект Оже является одним из определяющих эффектов в релаксации электронных возбуждений, в результате которого из одного высокоэнергетического возбуждения рождается несколько возбуждений меньшей энергии.

В щелочно-галлоидных кристаллах и кристаллах инертных газов (криокристаллах) валентная зона образована состояниями с симметрией  $p$ -типа. Низшие состояния зоны проводимости в основном симметрии  $s$ -типа. Поэтому на краю поглощения наблюдаются переходы между состояниями  $s$ - и  $p$ -типа, что определяет правила отбора для этих переходов. Для получения информации о других состояниях зоны проводимости необходимо исследовать переходы с внутренних уровней, имеющих другую симметрию. Переходы с уровней остова даже той же  $p$ -симметрии также несут дополнительную информацию, поскольку исходные уровни плоские. На рис. 2.7 в качестве примера приведены спектры поглощения галлоидов натрия и лития, полученных на синхротроне DESY [6]. Вертикальные черточки указывают положение рентгеновских краев поглощения, а стрелки — положение пиков поглощения из спектров характеристических потерь электронов. Сложная структура поглощения связана с экситонными переходами и переходами с уровней остова в кристаллах.

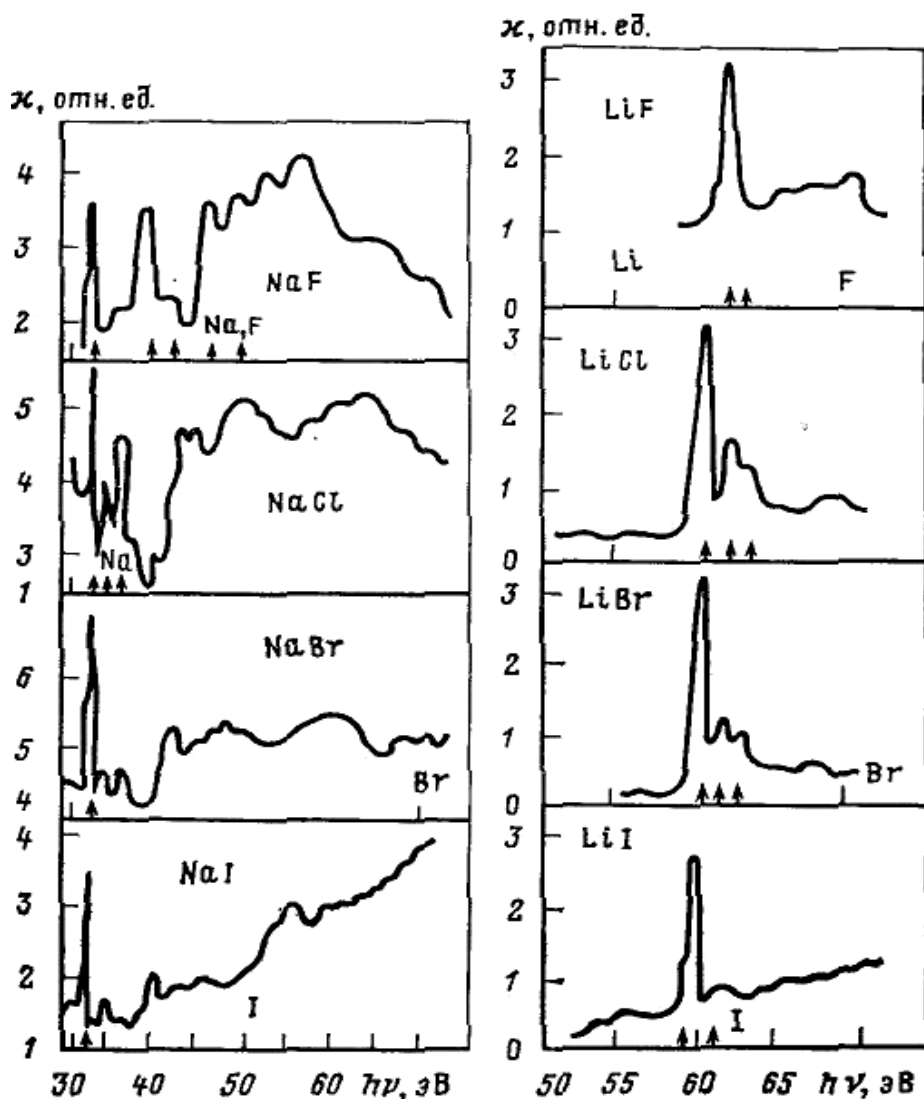


Рис. 2.7. Спектры поглощения галоидов натрия и лития

Соединения группы IIА-VІВ имеют решетку типа NaCl и являются двухвалентными аналогами щелочно-галоидных кристаллов. Спектры отражения, приведенные на рис. 2.8, были получены на синхротроне DESY на монохроматоре Скибовского — Штейнмана с горизонтальной щелью от монокристаллов щелочно-земельных окислов [28]. В спектрах окислов кальция и стронция хорошо видны переходы с  $p$ -уровней катиона. Заметим, что край  $M_{II}$  Ca лежит при 25,4 эВ, а край  $N_{II,III}$  Sr при 19,9 эВ. Структура отражения окислов исследовалась и ранее, однако СИ позволило провести измерения при более высоком вакууме, с лучшим

разрешением и обнаружить, поэтому ранее не наблюдавшиеся особенности в спектрах отражения (рис. 2.9).

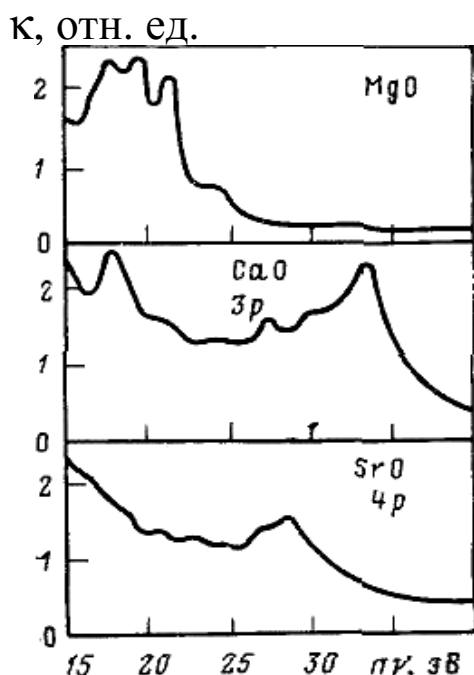


Рис. 2.8. Спектры отражения монокристаллов щелочно-земельных окислов, полученные на синхротроне DESY

Изучение электронной структуры широкозонных кристаллов занимает большое место в исследованиях твердого тела с синхротронным излучением. Интересные результаты получены с кристаллами группы IIА-VІВ, щелочно-галогенидными и др. Например, профили линий в спектрах поглощения кристаллов инертных газов были сопоставлены с линиями в спектрах газов. Сравнение этих спектров позволило проследить влияние кристаллического состояния на оптические свойства. В области фундаментального поглощения в спектрах отражения кристаллов были исследованы экситонные серии. В области переходов из внутренних оболочек в кристаллах инертных газов исследовалась сложная экситонная структура.

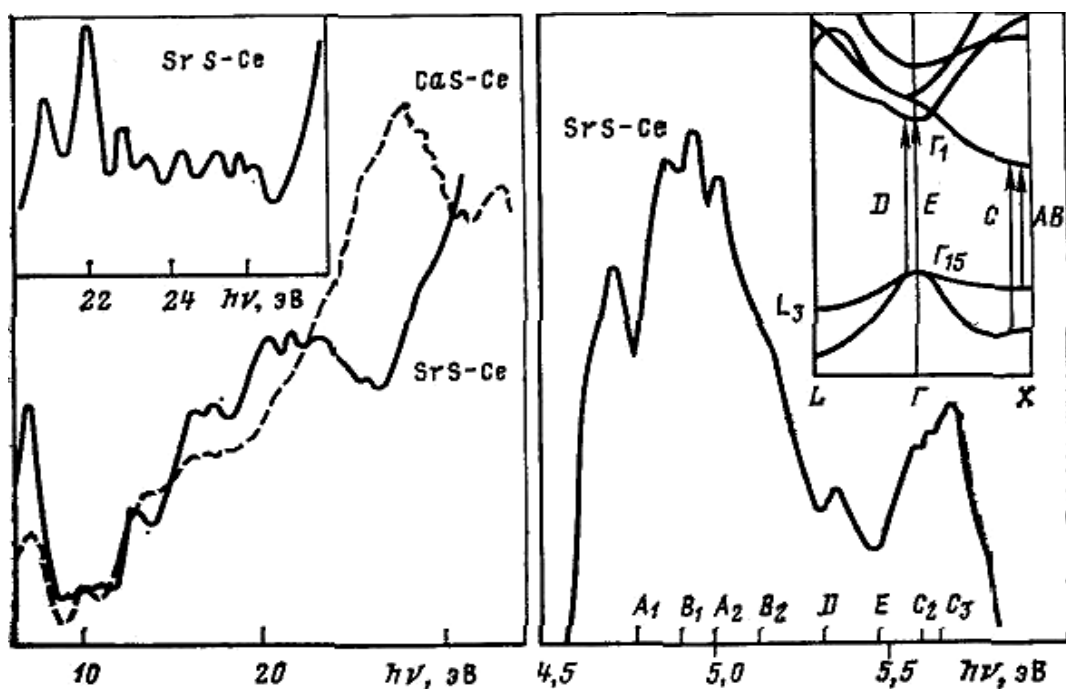


Рис. 2.9. Спектры возбуждения люминесценции щелочно-земельных сульфидов, полученные на накопителе «Сибирь-1» (1985 г.):

а — спектры возбуждения люминесценции сульфидов кальция и стронция, активированных церием, при 300 К (во врезке—детали структуры катионных возбуждений); б— спектр возбуждения SrS—Ce при 80 К, черточками отмечены экситонные переходы (во врезке — рассчитанная зонная структура)

В [23] сообщается о первых экспериментальных результатах, полученных на специализированном источнике СИ-накопителе электронов на 450 МэВ ИАЭ им. И. В. Курчатова. Измерены спектры возбуждения люминесценции CaS—Ce и SrS—Ce в области 4—35 эВ (рис. 2.9). В интервале 20—30 эВ в спектрах возбуждения наблюдались катионные экситоны. В спектре возбуждения обнаружена сложная структура, связанная с рождением Г- и X-экситонов, в диапазоне 4,5—6 эВ. Для SrS получены оценки ширины запрещенной зоны в X-точке, спинорбитальные расщепления подзон первой валентной зоны и ширины этой зоны в X-точке.

## 2.5. Люминесценция кристаллов при возбуждении СИ

Необходимость применения СИ для исследования люминесценции вызвана тем, что в качестве оснований люминофоров применяются, как правило, широкозонные кристаллы. Характерный для этих кристаллов электронный спектр лежит в вакуумной ультрафиолетовой области 5—20 эВ. Именно в этой области фундаментального поглощения проявляются межзонные переходы валентных электронов, экситоны, плазмоны. Для понимания механизма возбуждения люминофоров особенно важны и более высокоэнергетические возбуждения люминесценции кристаллофосфоров при энергиях, во много раз превышающих ширину запрещенной зоны. При этом возбуждаются уже переходы электронов из внутренних оболочек образующих кристалл атомов. Понимание процессов возникновения и миграции этих высокоэнергетических возбуждений к центру свечения является фундаментальной задачей люминесценции кристаллофосфоров. При этом важную роль играют механизмы размножения элементарных возбуждений.

Известно, что наибольший энергетический выход имеет возбуждение люминесценции в примесной полосе (квантовый выход порядка единицы) и возбуждение на краю фундаментального поглощения. За краем поглощения коэффициент абсорбции настолько велик, что возбуждающее излучение проникает в кристалл лишь на несколько десятков нанометров ( $l = 10^{-5} - 10^{-6}$  см). При этом существенную роль играют приповерхностная рекомбинация, большие миграционные потери и пр. За краем фундаментального поглощения спектральная зависимость квантовой эффективности возбуждения имеет широкий провал вплоть до начала фотонного умножения [19].

При поглощении фотонов с энергией, большей двух или более ширин запрещенной зоны, в результате распада соз-

данных непосредственно в момент поглощения высокоэнергетических электронных возбуждений каждый фотон генерирует в кристалле более одного электронного возбуждения меньшей энергии. Положение границы начала процесса размножения электронно-дырочных пар связано с соотношением эффективных масс электрона и дырки и меняется для разных кристаллов от  $2E_g$  до  $4E_g$  [31].

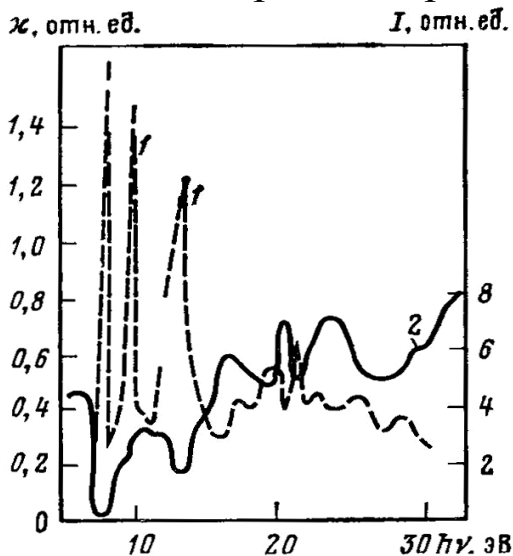


Рис. 2.10. Оптические характеристики KCl и KCl—Tl, полученные с помощью СИ: 1—спектры поглощения KCl (данные DESY); 2—спектр возбуждения люминесценции Tl<sup>+</sup>-центров в KCl—Tl (данные МГУ—ИФА АН ЭССР)

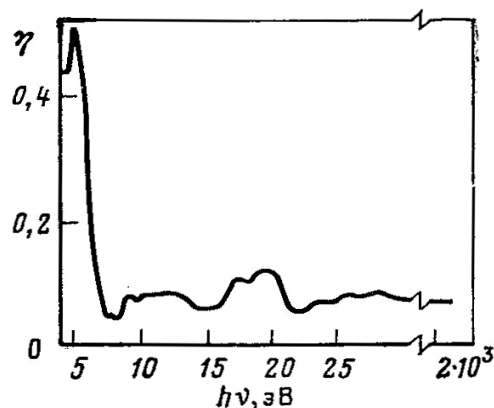


Рис. 2.11. Зависимость энергетического выхода люминесценции кристаллофосфора  $Ba_3(PO_4)_2 - Eu$  от энергии квантов СИ

Эффект фотонного умножения исследовался с использованием СИ на целом ряде кристаллофосфоров, в частности щелочно-галогидных. На рис. 2.10 приведены спектры поглощения KCl и спектр возбуждения стационарной люминесценции кристалла KCl—Tl. Интенсивные максимумы в области 7,7 и 9,6 эВ соответствуют созданию экситонов в Г- и X-точках зоны Бриллюэна. При 20—21 эВ в спектре видны резкие пики, связанные с рождением экситонов при возбуждении уровня катиона. Интересным в этих спектрах является ступенчатое нарастание эффективности свечения при переходе от 15 к 17 эВ. При 17 эВ квантовый выход



люминесценции выше, чем даже при прямом возбуждении  $Tl^+$ -центров (6 эВ), т. е. больше единицы. Удвоение выхода люминесценции наблюдается в области энергий, где  $h\nu > 2E_g$  (для KCl ширина зоны запрещенных энергий, т. е. ширина щели, около 8,3 эВ). Эффект этот связан с тем, что созданные квантами в 17 эВ быстрые фотоэлектроны испытывают неупругое рассеяние на валентных электронах с рождением вторичных электронно-дырочных пар. При взаимодействии двух электронно-дырочных пар с  $Tl^+$ -центрами возникают два кванта рекомбинационного свечения. С помощью СИ был исследован выход люминесценции ряда кристаллофосфоров в зависимости от энергии квантов возбуждающего излучения, в основном кислородсодержащих кристаллофосфоров, использующихся обычно в качестве рентгенолюминофоров. Измерение спектров возбуждения  $CaWO_4$ ,  $Ba_3(PO_4)_2—Eu$ ,  $Al_2O_3—Ce$  и др. показало, что для широкозонных кристаллофосфоров при энергии возбуждающих квантов, превышающей несколько ширины запрещенной зоны, устанавливается постоянный энергетический выход люминесценции в весьма широком диапазоне энергий фотонов возбуждающего излучения. Для ряда рентгенолюминофоров было показано, что энергетический выход фотолюминесценции близок к выходу рентгенолюминесценции (рис. 2.11). Эта очень важная закономерность (постоянство энергетического выхода) была подтверждена при исследовании люминесценции кристаллов инертных газов, также с помощью синхротронного излучения.

Интересно, что на фоне стационарного энергетического выхода наблюдаются особенности, связанные с экситонным возбуждением, структурой основного поглощения, возбуждением плазмонов и др. Именно благодаря этому удается извлечь из спектров возбуждения люминесценции кристаллов информацию о тонкой структуре рент-

геновского поглощения в методе EXAFS и использовать ее для структурных исследований (см. § 3.1).

Существенно влияет на ход спектров возбуждения и поверхность кристаллов. Для анализа экспериментально наблюдаемого спектра возбуждения необходимо учитывать не только коэффициенты отражения и поглощения кристалла, но и длину диффузии электронных возбуждений. Очень важны и кинетические закономерности возбуждения люминесценции. И здесь нужно отметить, что наряду со спектрами возбуждения стационарной люминесценции СИ позволяет, если применить технику спектроскопии временного разрешения (например, дисектор [34]), получить спектры возбуждения и люминесценции, разрешенные во времени до  $10^{-10}$  с [35].

В рамках нашего изложения мы не можем охватить всех работ по люминесценции с СИ, особенно по молекулярной [8]. Мы обсудим далее общие закономерности возбуждения люминесценции в области фундаментального поглощения кристаллов, опираясь на экспериментальные результаты, полученные с применением СИ.

## **2.6. Формирование спектра возбуждения люминесценции кристаллов**

При воздействии на твердые тела электронов или фотонов, энергия которых многократно превышает ширину зоны запрещенных энергий, возникают электронные возбуждения (ЭВ). После малоизученных процессов размножения электронных возбуждений (РЭВ) первичные ЭВ трансформируются в большое число ЭВ меньшей энергии. Процессы РЭВ проявляются в спектрах возбуждения собственной и примесной люминесценции, внутреннего и внешнего фотоэлектрического эффекта.

Первоначально элементарные процессы РЭВ наблюдались в узкощелевых полупроводниках (Ge, Si) по харак-

терному проявлению фотопроводимости с квантовым выходом  $\eta > 1$  [36]. В дальнейшем явление РЭВ было обнаружено и исследовано по появлению возбуждаемой вакуумным ультрафиолетовым излучением фотолюминесценции с  $\eta > 1$  для многих широкощелевых ионных кристаллов [31, 32]. В щелочно-галогидных кристаллах, для которых ширина зоны проводимости  $E_c$ , валентной зоны  $E_v$  и запрещенной зоны  $E_g$  связаны неравенствами  $E_c > E_g$  и  $E_v < E_g$ , РЭВ связано с созданием горячими фотоэлектронами вторичных электронно-дырочных пар и вторичных экситонов. В кристаллах типа ZnS, для которых  $E_c \gg E_g$  и  $E_v \gg E_g$ , РЭВ связано с созданием вторичных электронно-дырочных пар не только горячими фотоэлектронами, но и горячими фотодырками. Применение СИ значительно расширило возможности изучения РЭВ в широкозонных кристаллах под действием фотонов с энергией 5—50 эВ.

Рассмотрим РЭВ при возбуждении СИ на примере MgO. Кристаллы MgO являются одной из наиболее изученных модельных систем для целого класса радиационно-стойких диэлектриков. Доминирующая в MgO—Al примесная люминесценция (5,3 эВ) возникает при рекомбинации электронов с дырками, захваченными ассоциациями ионов  $Al^{3+}$  с катионными вакансиями.

Основные оптические измерения проведены на ускорителе ФИАН С-60, работающем в квазиаккумуляторном режиме [18]. Основой установки является монохроматор нормального падения без входной щели (см. § 1.4) [20]. Измерения по фотоэмиссии этих же кристаллов были осуществлены на синхротроне «Сириус» в ИЯФ Томского политех. ин-та [38]. Во всех этих измерениях использован опорный сигнал от люминесцирующего салицилата натрия. Измерения спектра возбуждения люминесценции MgO—Al в областях 35—70 и 100—170 эВ осуществлены Куусманном на установке FLIPPER накопителя DORIS (ФРГ) [39], в качестве опорного сигнала использован фотодиод с золотым катодом. Мы приводим результаты, полученные при комнатной температуре.

На спектре возбуждения люминесценции кристаллов MgO отражается несколько процессов, по-разному влияющих на квантовый выход. Попробуем последовательно учесть эти процессы.

Квантовый выход люминесценции имеет четко выраженную структуру, антибатную структуре поглощения кристалла  $\kappa(h\nu)$  (рис. 2.12). Такого рода структура описывается с помощью приповерхностных потерь в рамках диффузионной модели [40–42], по которой квантовый выход люминесценции  $\eta(h\nu)$  связан с коэффициентом поглощения света  $\kappa(h\nu)$  и коэффициентом отражения света  $R(h\nu)$ :

$$\eta(h\nu) = \frac{1 - R(h\nu)}{1 + \kappa(h\nu)L} \eta_{об}(h\nu), \quad (2.12)$$

где  $\eta_{об}$ —квантовый выход, определяемый объемными процессами. Длина диффузии  $L$  предполагается слабо зависящей от энергии падающего фотона.

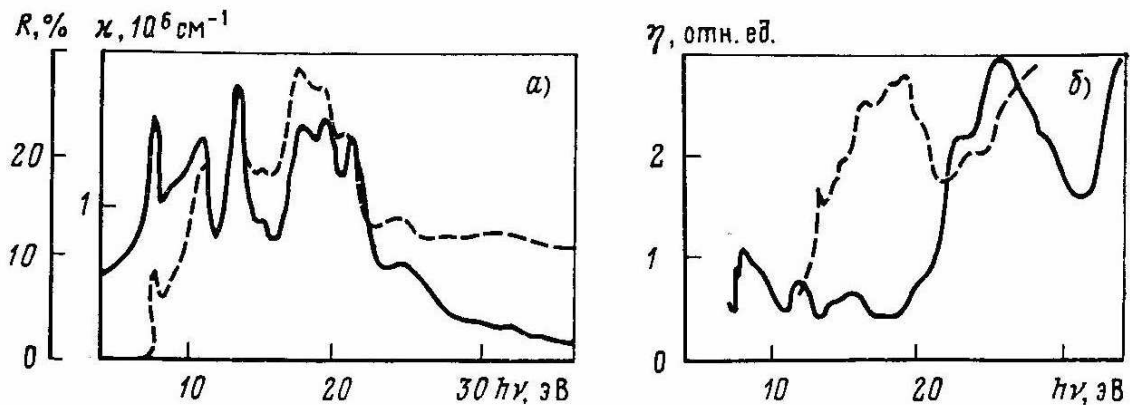


Рис. 2.12. Спектры:

а—отражения  $R(h\nu)$  монокристалла MgO (сплошная линия) и поглощения MgO, рассчитанный из спектра отражения с помощью соотношений Крамерса–Кронига (пунктирная линия); б—возбуждения стационарной люминесценции 5,3 эВ MgO–Al (сплошная линия) и спектр возбуждения внешнего фотоэффекта MgO (пунктирная линия)

Если производить обработку квантового выхода таким образом, чтобы  $\eta_{об}(h\nu)$  была относительно плавной функцией, можно определить длину пробега элементарных возбуждений за время их жизни, которая в разных образцах

составляет от 10 до  $10^3$  нм. При анализе этих спектров получаем, что длина диффузии слабо зависит от энергии падающих фотонов: при  $h\nu \sim 8$  эВ она меньше и составляет около  $10^2$  нм. Слабоструктурная часть квантового выхода  $\eta_{об}(h\nu)$  оказывается зависящей от энергии падающих фотонов следующим образом. За порогом фундаментального поглощения выше 8 эВ наблюдается монотонный спад  $\eta_{об}$  с ростом возбуждающих фотонов. Этот спад различен для образцов с различным типом активаторов, затем с 19 эВ объемный квантовый выход начинает расти до 25–30 эВ, после чего опять наблюдается падение  $\eta_{об}$ . Такое поведение  $\eta_{об}$  можно объяснить следующим образом. Рассмотрим процессы поглощения света диэлектриком в зависимости от энергии возбуждающего света.

На рис. 2.13 схематически изображены валентная зона и зона проводимости диэлектрика, слева показана плотность состояний в этих зонах. Фотон рождает электрон и дырку из различных энергетических состояний пропорционально их выходу в комбинированную межзонную плотность состояний. В таком кристалле, как MgO, валентная зона и зона проводимости состоят каждая из большого количества ветвей, поэтому комбинированная межзонная плотность состояний близка к свертке плотностей состояний двух зон с учетом закона сохранения энергии электрона и дырки.

Для различных энергий фотонов изменяются распределения электронов и дырок в соответствующих зонах. Пока  $h\nu < E_g + E_v$ , в кристалле присутствуют низкоэнергетические электроны. Если  $\nu > 2E_g$ , то начинает появляться некоторая доля электронов, энергия которых выше порога размножения электронно-дырочных пар. Если ниже порога электроны и дырки могут релаксировать, в основном испуская фононы, то выше порога у электронов появляется дополнительная возможность распада на электрон и дырку. Поскольку вероятность фононной релаксации в этой области слабо

слабо зависит от энергии, а вероятность электронно-дырочного распада пропорциональна в случае параболических зон квадрату превышения энергии над порогом, эффективное размножение электронов и дырок начинается не непосредственно за порогом, а с некоторой задержкой. Роль этого процесса в формировании квантового выхода обсуждалась в [42].

При энергии  $h\nu > 2E_g + E_v$  все электроны попадают в область, в которой возможно размножение, однако полное число электронов и дырок, рождаемых одним фотоном, достигает двух лишь при несколько больших энергиях из-за наличия фононного канала релаксации. Вместе с тем при достижении энергий  $h\nu > 3E_g$  уже вторичные электроны имеют возможность распасться на электрон и электронно-дырочную пару. Однако, из-за того, что доля таких электронов мала, этот процесс идет со значительно меньшей скоростью подъема с ростом энергии фотона.

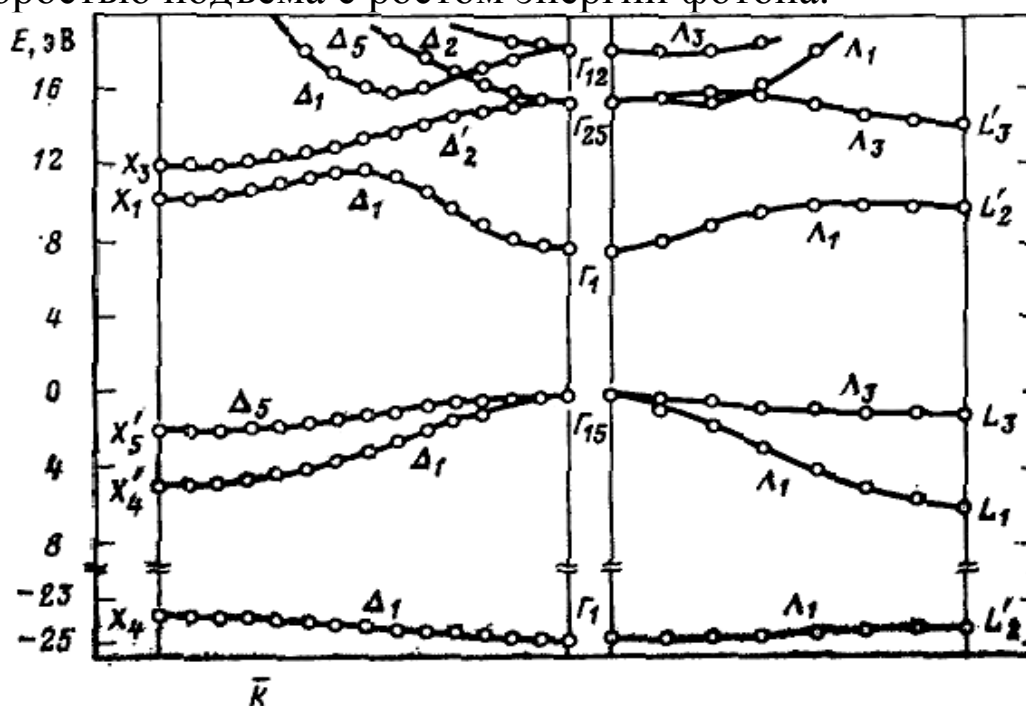


Рис. 2.13. Зонная структура кристалла MgO

В случае, когда  $E_v < E_g$ , размножение дырок невозможно из энергетических соображений. Если же  $E_v > E_g$ , то при

$h\nu > 2E_g$  часть дырок тоже имеет возможность распадаться, однако их доля может быть оценена как  $(E_v - E_g)/E_v$ . Для MgO нет окончательных оценок ширины валентной зоны, однако даже в случае  $E_v = 10$  эВ вклад размножения дырок в рост квантового выхода в области фотонного умножения вряд ли превышает 20 %.

Таким образом, находит свое объяснение ход квантового выхода в области фотонного умножения. Заметный подъем квантового выхода начинается не при 15,6 ( $2E_g$ ), а при 19 эВ и продолжается до 25 эВ. Затяжка подъема на 25 эВ может быть объяснена либо указанной выше фоновой релаксацией либо тем, что электроны с энергией больше  $2E_g$  имеют очень малую вероятность распада (эффективное смещение порога размножения из-за закона сохранения импульса для разных ветвей валентной зоны и зоны проводимости); для случая, когда валентная зона и зона проводимости каждая описывается одной параболой, порог размножения равен  $2E_g/(1+m_e/m_h)$ ; в случае большого числа ветвей порог приближается к  $2E_g$ . Плавный рост квантового выхода до 25 эВ указывает на значительную ширину валентной зоны  $E_v > 6$  эВ.

Такая картина, однако, не объясняет спадов квантового выхода за порогом фундаментального поглощения (от 8 до 17 эВ) и при энергии 25—30 эВ. Поведение квантового выхода в этой области может быть объяснено в рамках учета электронно-дырочных корреляции при рождении электронно-дырочных пар. Если предположить, что вероятность электронно-дырочной рекомбинации через экситон или на примесном центре зависит от расстояния между реагирующими частицами, то можно построить следующую модель. На начальном этапе, непосредственно после рождения основным каналом релаксации первичных или вторичных электронов является релаксация на оптических фононах. За это время электрон и дырка разбегаются на

некоторое расстояние, возрастающее с ростом их начальной энергии. Рекомбинация происходит уже во время диффузии на тепловом этапе релаксации. С ростом начального разлета может уменьшаться вероятность рекомбинации на примесном центре или через экситон, возможно, с последующей передачей энергии центру свечения, и увеличивается вероятность других, возможно, безызлучательных, каналов релаксации—захват на ловушки, центры тушения и т. д. Поэтому из-за наличия таких миграционных потерь квантовый выход может падать. Разлет увеличивается до энергий  $h\nu \sim 2E_g$ .

После размножения электроны и дырки вновь оказываются на небольшом расстоянии после горячего этапа релаксации и квантовый выход вновь возрастает. Это может приводить к изменению квантового выхода непосредственно перед порогом (с большим разлетом электронов и дырок) и за порогом (с малым разлетом) более чем в 2 раза в зависимости от глубины провала в области перед порогом. С дальнейшим ростом энергии (для MgO при 25—30 эВ) разлет уже вторичных электронов и дырок увеличивается, что приводит к падению квантового выхода, отражающегося на спектрах возбуждения люминесценции провалом. Указанную точку зрения подтверждает тот факт, что на спектрах образцов глубины провалов в областях 10—15 и 25—30 эВ коррелируют между собой: чем больше провал в первой области (например, в порошках MgO—Sn по сравнению с кристаллом Mg—Al), тем больше он в области 25—30 эВ (рис. 2.14).

К сожалению, количественное описание этих процессов затруднено из-за ряда причин, например нелинейности образцов и большой инерционности свечения (в частности, MgO—Al). Это приводит к тому, что спектры возбуждения люминесценции, снятые с применением решеток с различным числом штрихов и разным покрытием и, следо-



вательно, различным распределением интенсивности возбуждающего излучения по спектру, имеют некоторые количественные различия.

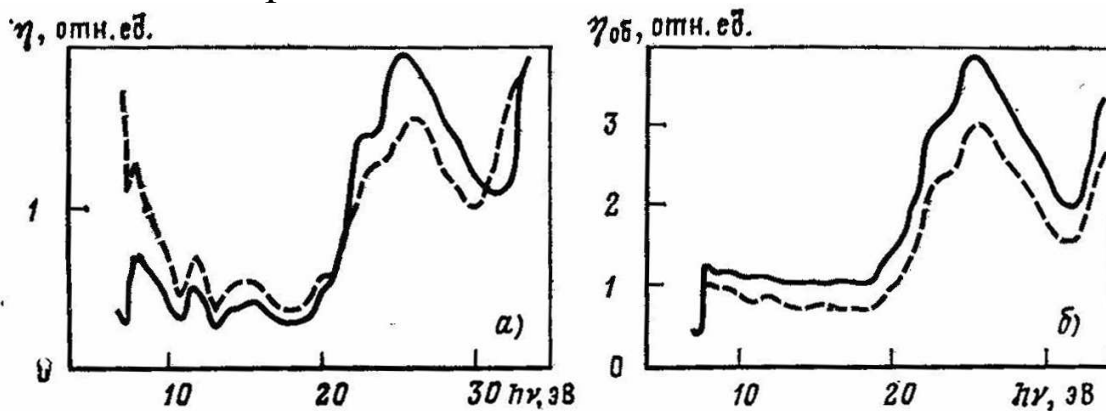


Рис. 2.14. Спектры:

а — возбуждения люминесценции MgO—Al (сплошная линия) и MgO—Sn (пунктирная линия); б—рассчитанный по формуле (2.12) спектр объемного квантового выхода  $\eta_{об}$  при длине диффузии  $L=500$  нм (сплошная линия) и  $L=1000$  нм (пунктирная линия)

На спектре фотоэмиссии MgO проявляются те же особенности, формирующие спектр возбуждения. Так квантовый выход фотоэмиссии описывается формулой, аналогичной (2.12), с дополнительным множителем  $k(h\nu)L'$ , где  $L'$ —глубина выхода фотоэлектронов. Поэтому спектр фотовыхода во многом синбатен спектру поглощения. Однако при  $h\nu \sim 19$  эВ начинается падение выхода, связанное с тем, что сильно увеличивается доля электронов с низкой энергией, не способных вылететь за пределы кристалла. При достижении 25 эВ начинается опять рост квантового выхода фотоэмиссии, поскольку вторичные электроны, число которых уже в 2 раза больше числа фотонов, начинают опять вылетать из кристалла вследствие увеличения своей энергии.

## 2.7. Фотонное умножение и спектры возбуждения вторичных процессов

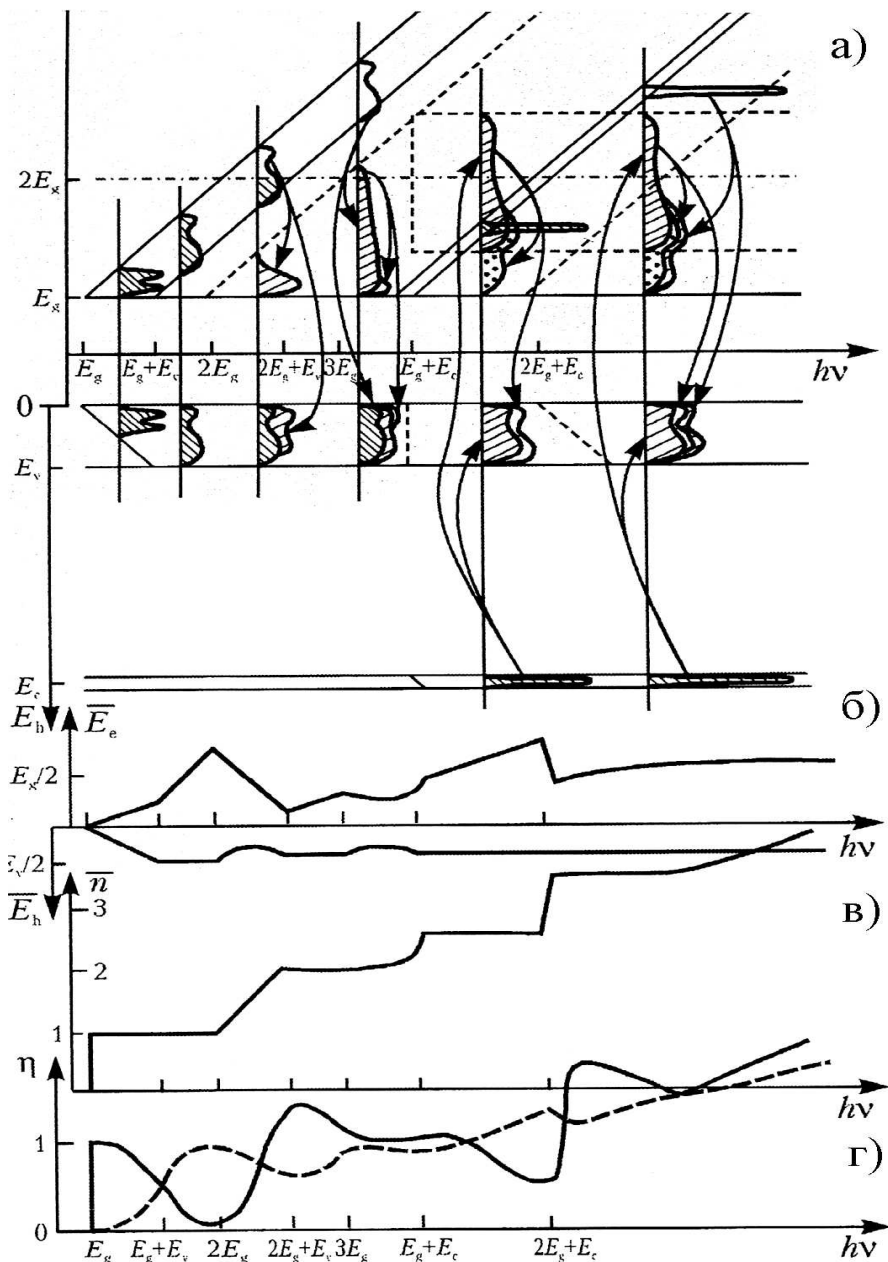


Рис. 2.15. Схема формирования квантового выхода в зависимости от энергии фотона с учетом размножения и Оже-процессов с основного уровня: *а* – диаграмма разрешенных по энергии состояний в твердом теле. Тонкие сплошные линии определяют области создания первичных электронных возбуждений. Штрихпунктирные – порог размножения для горячих электронов. Пунктирные – области вторичных электронов. Профили при различных энергиях падающих фотонов соответствуют плотностям электронов и дырок в зонах; *б* – средняя энергия электронов и дырок после распада как функция энергии фотона; *в* – среднее число электронов, родившихся после поглощения одного фотона; *г* – квантовый выход экситонного канала (сплошная линия) и канала рекомбинации через центр (штриховая).

Рассмотренные выше особенности формирования спектров возбуждения квантового выхода люминесценции MgO характерны и для других диэлектрических кристаллов. Рассмотрим более подробно механизмы, приводящие к формированию спектров возбуждения вторичных процессов. В ряде кристаллофосфоров, в которых сильны эффекты передачи электронных возбуждений к центрам свечения с помощью экситонов, наблюдается уменьшение квантового выхода с ростом энергии квантов возбуждающего света, причем глубина падения зависит от природы и концентрации примесей в кристаллофосфоре.

В образцах с ярко выраженной рекомбинационной люминесценцией, напротив, квантовый выход растет с ростом энергии возбуждающего фотона. Такое же поведение наблюдается и для квантового выхода фотоэффекта. В более высокоэнергетической области наблюдается переход к возрастающему квантовому выходу, характерному для рентгеновской области возбуждения. Одним из наиболее характерных свойств переходной области возбуждения является проявление эффекта «фотонного умножения».

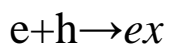
Подробное исследование этого эффекта было начато работами Э. Р. Ильмаса и Ч. Б. Лущика [31]. Ими было предложено объяснение этого эффекта как результата размножения электронных возбуждений в твердом теле. Проявление картины размножения электронно-дырочных пар осложняется еще рядом побочных факторов, влияющих на спектры возбуждения: отражение света, приповерхностные миграционные потери и др. В ряде случаев приповерхностные потери хорошо описываются простой диффузионной теорией с большой скоростью рекомбинации электронных возбуждений на поверхности [41]. При этом зависимость квантового выхода люминесценции  $\eta(h\nu)$  от частоты падающего света  $h\nu$  описывается формулой (2.12).

Приповерхностными потерями нельзя объяснить наблюдаемый монотонный ход спектра возбуждения до начала размножения электронных возбуждений, не скоррелированный со структурой коэффициента поглощения. В рамках простой зонной схемы кристаллофосфора такого рода зависимости интенсивности люминесценции от энергии фотона возбуждающего света быть не должно, поскольку в

уравнения входят лишь концентрации электронов и дырок, зависящие не от энергии рождающих их фотонов, а только от интенсивности потока фотонов на образец. В ряде работ предложено объяснение такого рода зависимостей на основе «генетической» рекомбинации, т. е. на основе учета корреляции электронов и дырок, рожденных в одном акте поглощения фотона. Здесь будет рассмотрено влияние такого рода корреляций в кристаллофосфоре, описываемом следующей моделью [44].

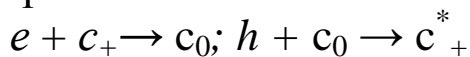
Фотон возбуждающего света поглощается с рождением электрона  $e$  и дырки  $h$ , которые затем термализуются, разбегаясь в среднем на некоторое расстояние  $l$ , зависящее от энергии падающего фотона. При этом они рассеиваются с испусканием преимущественно оптических фононов (предполагается, что энергии электрона и дырки пока недостаточно для рождения новых возбуждений электронного типа в кристалле). Дальнейшая судьба электрона и дырки в рамках рассматриваемой модели может быть следующей:

1) непосредственное связывание электрона и дырки в экситон



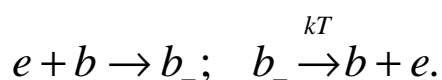
с возможным дальнейшим высвечиванием в полосе свечения свободного или автолокализованного экситона с передачей энергии экситона центру свечения;

2) последовательная рекомбинация на положительном центре по схеме



с последующим высвечиванием возбужденного состояния центра  $c_+^*$  в соответствующей полосе свечения либо безызлучательной релаксацией центра;

3) захват электрона на ловушку  $b$  и термическое освобождение с этой ловушки



Вероятность каждого из этих процессов  $\omega_{\alpha\beta}(r)$  зависит от расстояния между взаимодействующими частицами, поэтому для количественного описания необходимо ввести не только концентрации всех частиц  $n_{\alpha}$ , но и двухчастичные корреляционные функции  $G_{\alpha\beta}(r)$ . Оставив только корреляции между непосредственно взаимодействующими частицами и пользуясь приближением Кирквуда для выражения трехчастичных корреляторов через двухчастичные, можно получить замкнутую систему из 11 уравнений, из которых четыре являются интегродифференциальными и описывают процесс диффузии электронов и дырок с коэффициентами диффузии  $D_e$ ,  $D_h$  и  $D_{eh}=D_e+D_h$ . Квантовый выход «экситонного» канала в этих обозначениях

$$\eta = n_e n_h I^{-1} \int dr \omega_{eh}(r)(1 + G_{eh}(r)), \quad (2.13)$$

где  $I$ —интенсивность света, поглощаемого единицей объема вещества. Корреляционная функция  $G_{eh}(r)$ , как и концентрация частиц, оказывается в результате решения системы, зависящей от функции распределения электрона и дырки  $g(r, hv)$ . В случае большого числа испущенных фотонов  $g(r, hv)$  является гауссовым распределением с характерной шириной  $l$ , монотонно возрастающей с ростом частоты возбуждающего света  $hv$ . В случае малой интенсивности возбуждающего света можно пренебречь трехчастичными корреляциями, и система уравнений резко упрощается

$$\begin{aligned} \eta &= A(l(hv)) + B_{eh} n_e n_h \Gamma^{-1}; \\ n_0 &= (n_h - n_e - n_b)(1 + n_h B_{eco}/n_e B_{ec+}); \\ 1 - \eta &= (n_h - n_e - n_b) n_h B_{hco} \Gamma^{-1}; \\ n_b(\omega_T/\omega_{eb} + n_e) &= n_e \tilde{n}. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Здесь  $n_o$ ,  $\tilde{n}$ —концентрация центров  $c$ - и  $b$ -типа. Скорости стохастических рекомбинаций  $B_{\alpha\beta}$  определяются с помощью уравнения, которое описывает захват на изолированном центре, характеризуемом радиусом захвата  $a_{\alpha\beta}$ :

$B_{\alpha\beta}=4\pi D_{\alpha\beta}a_{\alpha\beta}$ . Без члена  $A(l(h\nu))$  эта система может быть получена из обычной зонной картины. «Генетическая» добавка к квантовому выходу  $A(h\nu)$ , определяемая «экситонной» рекомбинацией электрона и дырки, рожденных в одном акте поглощения фотона, равна

$$A(h\nu) = 4\pi \int_0^{a_{eh}} r^2 g(r) dr + 4\pi a_{eh} \int_{a_{eh}}^{\infty} r g(r) dr. \quad (2.15)$$

Первый интеграл описывает частицы, сразу после термализации рекомбинирующие по «экситонному» каналу, поскольку расстояние между ними меньше радиуса сферы захвата, второй—частицы, приходящие в сферу захвата в процессе диффузии. На рис. 2.16 показаны рассчитанные в достаточно простых предположениях зависимости квантового выхода «экситонного» канала от энергии возбуждающего фотона ( $E_0$ —энергия фотона, при которой горячий разлет электрона и дырки равен радиусу сферы рекомбинации), интенсивности возбуждающего света и температуры образца. Видно, что в случае малой интенсивности зависимость от энергии возбуждающего фотона проявляется наиболее сильно: квантовый выход быстро падает, если разлет  $e$  и  $h$  становится много больше радиуса рекомбинации, поскольку увеличивается доля пар, разбегающихся на бесконечность в процессе тепловой диффузии (она равна  $1-A$ ). С ростом интенсивности возбуждающего света даже для «убежавших» электронов появляется возможность рекомбинации с дыркой, рожденной в другом акте поглощения фотона, поэтому глубина провала уменьшается. Если учитывать зависимость вероятности высвобождения электрона из ловушки  $\omega_T$  от температуры с энергией активации  $\epsilon_b$ , то глубина провала также начинает зависеть от температуры образца. При низких температурах диффузия из-за длительного времени пребывания на ловушках эффективно уменьшается, поэтому спектр возбуждения становится более плоским. В рамках рассмотренной модели

квантовый выход рекомбинации на центре равен  $1-\eta$  и увеличивается с ростом энергии падающего фотона.

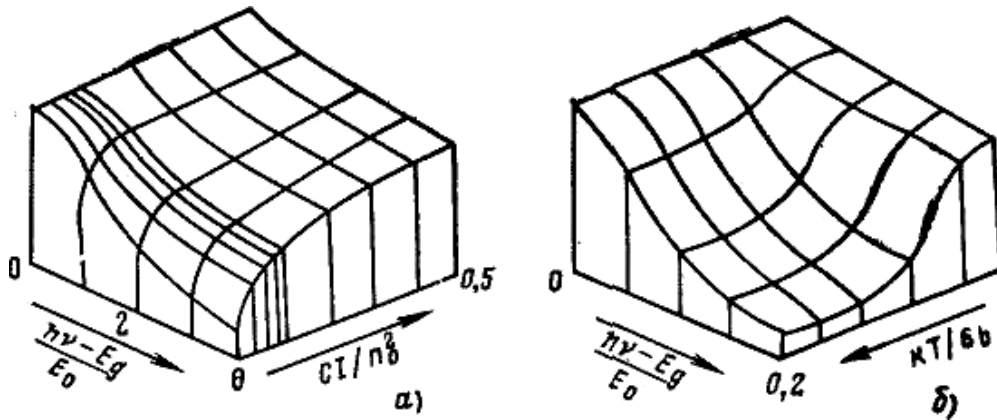


Рис. 2.16. Зависимость квантового выхода «экситонного» канала рекомбинации, интенсивности поглощенного единицей объема света  $I$ , концентрации центров (а) и температуры кристаллофосфора (б) от энергии падающего фотона; расчет проведен для  $n = \tilde{n}_0$ ,  $kT = 0,08 \epsilon_b$  и  $n = 5n_0$ ,  $CI/n_0^2 = 10^{-3}$ ,  $C$ —множитель

В описанной модели не рассматривалась область размножения электронных возбуждений. Рассмотрим для простоты процесс размножения в кристаллах с узкой валентной зоной. В области выше порога размножения электронных возбуждений наряду с электронно-электронными соударениями существует и фононный механизм потери энергии электронных возбуждений, в основном за счет взаимодействия с оптическими фононами. Вероятность испускания фонона обозначим  $\omega_{ph}$ , вероятность электронно-электронного рассеяния оказывается пропорциональной свертке плотностей состояний для конечных электронных возбуждений:

$$\omega_e \sim \alpha \int \rho(E') \rho(E - E') dE'. \quad (2.16)$$

Этот процесс имеет пороговый характер по энергии. В случае щелочно-галогидных кристаллов, для которых велика роль экситонных состояний,  $\rho(E)$  должна содержать не только плотность электронных состояний, но и плотность

экситонных состояний. При этом мы также пренебрегаем отличием матричных элементов для рождения пары в состоянии континуума и в связанном состоянии.

Если в кристалле большое количество примесей, способных возбуждаться или ионизироваться электрическим полем фотона или быстрого электрона, необходимо учитывать плотность и этих электронных возбуждений. Тем самым с единых позиций можно описать как ударную ионизацию примесей, так и размножение собственных электронных возбуждений в кристалле.

Необходимо отметить, что в щелочно-галогидных кристаллах в приближении узкой валентной зоны и постоянного матричного элемента оптического перехода коэффициент поглощения света с точностью до множителя совпадает с плотностью состояний электронных возбуждений. Приближения постоянства матричных элементов электронно-электронного взаимодействия и матричных элементов оптических переходов имеют один и тот же порядок точности. Поэтому использование вместо  $\rho(E)$  в формуле коэффициента поглощения света  $\kappa(E)$  с энергией фотона  $h\nu = E$  не должно приводить к существенно большим погрешностям, чем уже сделанные приближения. Ниже будет показано, что даже еще более грубые предположения приводят к справедливым качественным закономерностям.

Помимо электрон-электронных соударений существует и фононный механизм потери энергии электронных возбуждений. Для случая щелочно-галогидных кристаллов высокоэнергетические электроны взаимодействуют с оптическими фононами, причем при умеренных температурах с подавляющей вероятностью происходит процесс испускания фононов. При этом будем считать, что фононы имеют одинаковую частоту  $\hbar\Omega$ . Вероятность испускания фонона  $\omega_{ph}$  предполагаем слабо зависящей от энергии электрона.



Это справедливо в области начала размножения электронно-дырочных пар, поскольку при этом не должно наблюдаться никаких пороговых эффектов по отношению к испусканию фононов.

Функция распределения  $f(h\nu, E)$  по энергии  $E$  электронных возбуждений, родившихся после всех распадов первичного электрона с энергией  $h\nu$ , подчиняется рекуррентному уравнению

$$\begin{aligned}
 f(h\nu, E) = & \delta(E - 2E_1) \exp\left\{-\int_{h\nu-E_1}^{h\nu} \frac{\omega_e(E_1)}{\omega_{ph}(E_1)} \frac{dE_1}{\hbar\Omega}\right\} + \\
 & + \int_{E_1}^{h\nu-E_1} f(E_1, E) \int_{E_1+E_1}^{h\nu} \frac{dE_2}{\hbar\Omega} S(E_2, E_1) \frac{\omega_e(E_2)}{\omega_{ph}(E_2)} \times \\
 & \times \exp\left\{-\int_{E_2}^{h\nu} \frac{\omega_e(E_3)}{\omega_{ph}(E_3)} \frac{dE_3}{\hbar\Omega}\right\}, \quad h\nu \geq 2E_1; E_1 \leq E \leq 2E_1.
 \end{aligned} \tag{2.17}$$

Здесь введена функция распределения  $S(E, E')$  вторичных возбуждений с энергией  $E'$ , рожденных электроном с энергией  $E$ :

$$S(E, E') = \frac{2\rho(E')\rho(E - E')}{\int \rho(E'')\rho(E - E'')dE''} \tag{2.18}$$

( $E_1$ —порог фундаментального поглощения).

Квантовый выход  $\eta_{o\bar{o}}$  определяется по рекуррентной формуле

$$\eta_{o\bar{o}}(h\nu) = \int_{E_1}^{2E_1} f(h\nu, E')\eta_{o\bar{o}}(E')dE'. \tag{2.19}$$

Рассмотрим подробно решение этого уравнения для простого модельного примера. Для плотности состояний можно в качестве наиболее простого приближения принять ступенчатую зависимость

$$\rho(E) = \rho_0 \theta(E - E_g). \quad (2.20)$$

Даже это очень грубое приближение приводит к качественному согласию с экспериментом. При этом вероятность электрон-электронного распада линейно растет с ростом энергии над порогом размножения:  $\omega_e \sim (E - 2E_g)$ , поэтому на этом примере можно исследовать смещение эффективного порога фотонного умножения из-за наличия релаксации на фононах. Рекуррентное уравнение для  $f(h\nu, E)$  возможно решить во всем диапазоне изменения энергии падающего фотона с помощью преобразования Лапласа. Здесь не будет приведена довольно громоздкая общая формула. В случае высоких энергий фотона можно получить асимптотическое выражение для функции распределения

$$f(h\nu, E) = \frac{h\nu}{E_g} e^{-2c} \left[ 1 + (1 - E/E_g) \int_0^\infty e^{(1-E/E_g)v} (1 - e^{2E_i(-v)}) dv \right], \quad (2.21)$$

где  $c = 0,57$  — постоянная Эйлера;  $E_i(-v) = \int_{-\infty}^{-v} e^u \frac{du}{u}$  инте-

гральный логарифм. Для простоты в этой формуле положено  $\omega_{ph} = 0$ . Необходимо отметить, что решение  $f(h\nu, E)$  становится близким к асимптотике уже при  $h\nu \sim 4E_g$ . При этих энергиях вся зависимость ют энергии падающего фотона сводится к пропорциональности квантового выхода энергии фотона  $h\nu$ , т. е. все вторичные процессы будут иметь постоянный энергетический выход.

При больших энергиях фотонов  $h\nu > 4E_g$  квантовый выход рождения возбуждений равен

$$\tilde{\eta}(h\nu) = (0,716 - 0,395 E/\sigma^{1/2}) h\nu/E_g. \quad (2.22)$$

Отсюда, в частности, следует, что на создание одной электронно-дырочной пары высокоэнергетическим фотоном идет энергия

$$(1,4 + 0,55 E_g/\sigma^{1/2}) E_g,$$

где

$$\sigma = \frac{\omega_e (3E_g) E_g}{2\omega_{ph} \hbar \Omega}. \quad (2.23)$$

Второй член связан с частицами, растерявшими энергию на испускание фононов.

На рис. 2.17 приведены рассчитанные с помощью этой формулы квантовые выходы люминесценции кристаллофосфоров в случае разной глубины провалов из-за миграционных потерь в области от  $E_g$  до  $2E_g$ . Эти кривые рассчитаны для случая, когда электрон-фононное взаимодействие сравнимо с электрон-электронным в области  $2,5 E_g$ . При более слабом взаимодействии с фононами структура квантового выхода выше  $2E_g$  становится более резкой, максимумы сдвигаются в область меньших энергий. Глубина провала в области  $3E_g$  коррелирует с глубиной провала перед  $2E_g$ . Это связано с тем, что непосредственно после  $2E_g$  рождаются электроны и дырки с малой энергией, и, следовательно, с малым разлетом при горячей релаксации. С ростом энергии возбуждающего кванта до  $3E_g$  вторичные электроны распределяются в области от  $E_g$  до  $2E_g$  с соответствующим увеличением среднего разлета  $l$ , что вызывает уменьшение квантового выхода за счет миграционных потерь. В дальнейшем начинается появление третичных и т. д. электронных возбуждений, приводящее к линейному после  $(4-5) E_g$  росту квантового выхода.

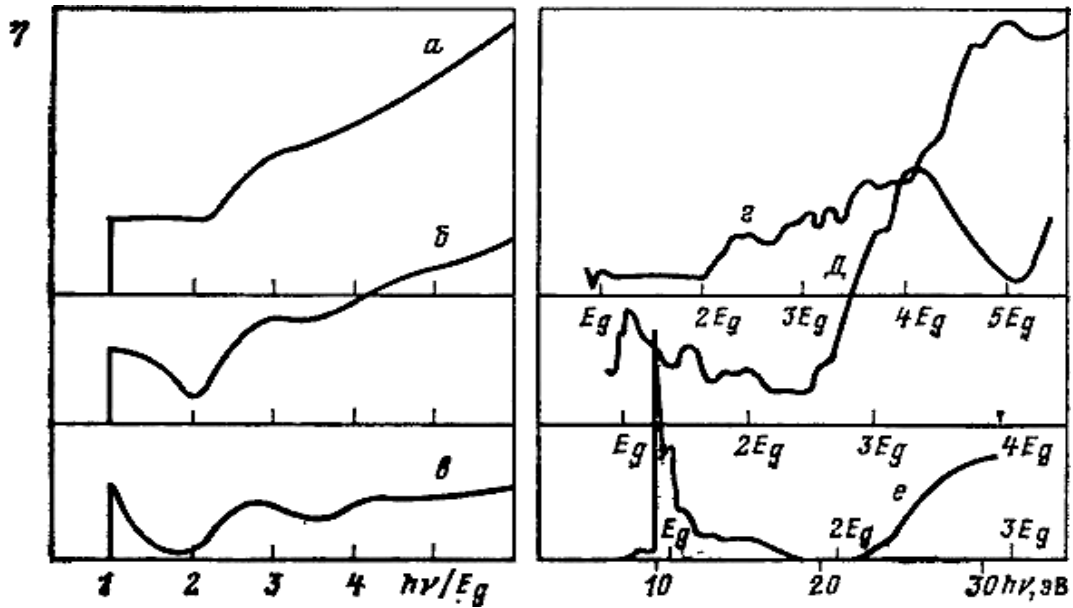


Рис 2.17. Зависимость квантового выхода от энергии падающего света:

а—в — расчет при  $\frac{\omega_e(3E_g)}{\omega_{ph}} \frac{E_g}{\hbar\Omega}$  и  $E_0 = 10E_g$  (а),  $0,8E_g$  (б),  $0,15E_g$  (в);

г—е — экспериментальные значения для квантового выхода люминесценции КI—Tl (г), MgO—Al (д) и BeO (е)

Для сравнения на правой части рис. 2.16 приведены экспериментально измеренные спектры возбуждения люминесценции кристаллов КI—Tl, MgO—Al и BeO. На первом из этих спектров видно ступенчатое нарастание квантового выхода без наличия существенных провалов из-за миграционных потерь. Структура связана в основном с ходом коэффициента поглощения. В этом спектре наряду с резким нарастанием при  $2E_g$  наблюдается структура, связанная с основными уровнями. Ход спектра КI—Tl аналогичен кривой *а*.

Кривую *б* можно проиллюстрировать спектром возбуждения MgO—Al. В нем на фоне структуры, связанной с приповерхностными потерями, наблюдается падение выхода от 8 до 19 эВ (назовем это первым провалом) и второй провал от 26 до 32 эВ. Наличие второго провала хорошо подтверждает предложенную схему размножения электронных возбуждений. Еще более глубокий провал, свя-

занный с миграционными потерями, в спектре возбуждения BeO хорошо коррелирует с кривой  $\epsilon$ .

Таким образом, предложенные модели могут объяснить некоторые общие особенности в спектрах возбуждения люминесценции ряда кристаллофосфоров.

Сделаем еще два замечания. Во-первых, в предложенной модели не учитывалась конечность ширины валентной зоны  $E_v$ . Если предполагать, что  $E_v < E_g$ , то дырки не могут распадаться с рождением новых электронных возбуждений. При этом роль конечной ширины валентной зоны в самом грубом приближении сводится к изменению начального распределения электронов непосредственно после поглощения фотона. Если плотность состояний в валентной зоне можно аппроксимировать ступенчатой функцией, то электроны после рождения имеют энергию от  $h\nu - E_v$  до  $h\nu$ . Это приведет к дополнительной размазке структуры  $\eta_{об}(h\nu)$  на ширину порядка  $E_v$ . Однако подробное исследование структуры квантового выхода при учете конечной ширины валентной зоны требует более последовательного учета миграционных потерь при малых энергиях, что выходит за рамки нашего обсуждения.

Второе замечание касается возбуждения остовных уровней с энергией  $E_{in}$  высокоэнергетическими фотонами (энергия отсчитывается от валентной зоны). При этом возможен оже-распад остовной дырки с рождением электронно-дырочной пары с энергией

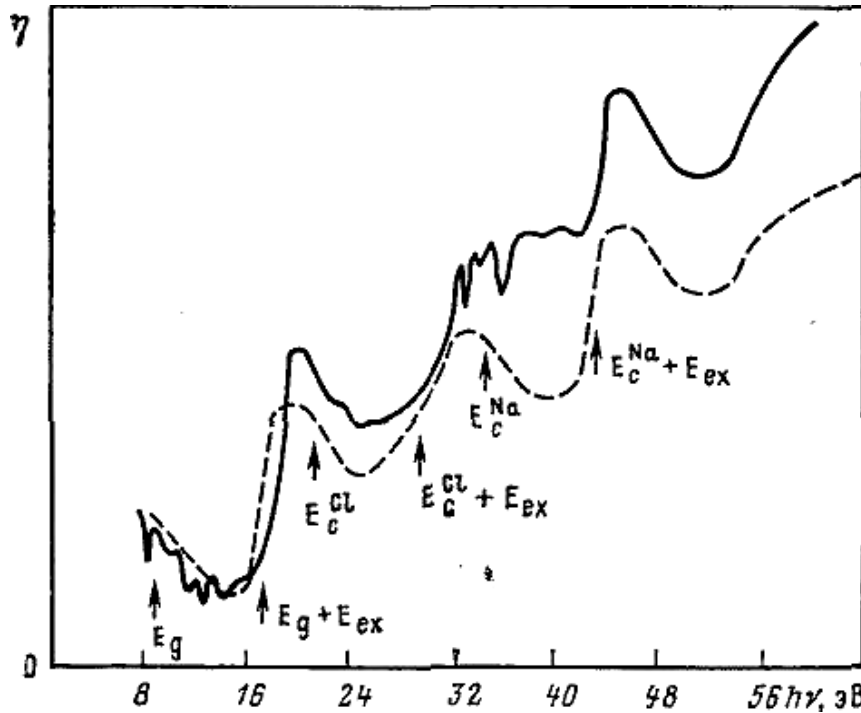


Рис. 2.18. Спектр возбуждения СИ люминесценции монокристалла NaCl: пунктирная линия — теория; сплошная линия — эксперимент

$E_{in}$ . Квантовый выход этого канала поглощения равен:

$$\eta = \eta_{об}(h\nu - E_{in}) + \eta_{об}(E_{in}). \quad (2.24)$$

Первый член в этой формуле соответствует электрону, вырванному первичным фотоном с основного уровня, второй — электронному возбуждению после оже-распада. Вклады различных каналов в возбуждение вторичных процессов можно считать пропорциональными соответствующим вкладам в коэффициент поглощения. Если к началу переходов с основного уровня переходы из валентной зоны почти исчерпываются, квантовый выход определяется только суммой (2.24). Это должно приводить к тому, что при энергиях  $h\nu > E_{in} + E_g$  структура квантового выхода подобна структуре в области  $h\nu > 2E_g$ . В частности, если экситонный канал люминесценции является сильным, при энергии порядка  $E_{in} + E_g$  должен наблюдаться максимум, нескоррелированный со структурой коэффициента поглощения. Подобное явление наблюдалось в [45].

В качестве примера приведем экспериментальные зави-

симости квантового выхода экситонной люминесценции NaCl (рис. 2.18). Для сравнения нанесены спектры квантового выхода, рассчитанные в соответствии с предложенной моделью. Качественное согласие экспериментальных кривых с теоретическими достаточно хорошее. Для последовательного количественного анализа необходимо на одном образце проводить весь комплекс измерений, в частности спектры возбуждения люминесценции и спектры отражения света, желательно в одинаковых условиях с одним и тем же разрешением по энергии.

## 2.8 Исследование эффективности рентгенолюминофоров

Рассмотрим исследования эффективности возбуждения люминесценции кристаллофосфоров на основе галогенидов бария и стронция в области 6—35 эВ с использованием в качестве ВУФ-источника синхротронного излучения ускорителя «Пахра» [83]. Выбор объектов исследования диктовался необходимостью изучения элементарных механизмов возбуждения рентгенолюминофоров. Исследования в ВУФ-области позволяют получить информацию о промежуточных стадиях процесса релаксации рентгеновских возбуждений.

На рис. 2.19 представлены спектры возбуждения люминофоров  $\text{BaCl}_2\text{—Eu}$  и  $\text{BaF}_2\text{—Eu}$ . Оба люминофора вблизи порога зона-зонных возбуждений имеют интенсивные полосы возбуждения ( $E_g = 8$  эВ для  $\text{BaCl}_2$ ). При энергии квантов, превышающей ширину запрещенной зоны, наблюдается резкое падение эффективности возбуждения. Последующее возрастание возбуждения происходит при энергии квантов, примерно вдвое превышающей ширину запрещенной зоны для этих люминофоров. При энергии 19,5 эВ в спектре  $\text{BaCl}_2\text{—Eu}$  проявляется слабо выраженная особенность. После энергии 18 эВ эффективность возбуждения снижается (в большей степени у образца  $\text{BaCl}_2\text{—Eu}$ ), и следующее усиление эффективности наблюдается при примерно утроенной ширине запрещенной зоны (для  $\text{BaCl}_2\text{—Eu}$  при 24 эВ). Для энергии больше 29 эВ для  $\text{BaCl}_2\text{—Eu}$  наблюдается падение эффективности возбуждения, а для  $\text{BaF}_2\text{—Eu}$  — слабо выраженный подъем эффективности. Подъем эффективности в спектре возбуждения стационарной люминесценции  $\text{BaFCl—Eu}$  и  $\text{BaFCl}$  — без активатора (б/а) наблюдается при энергии больше 15 эВ. В области 20—26 эВ спектр воз-

буждения мало изменяется, а при энергии больше 25 эВ происходит подъем эффективности возбуждения, особенно заметный в образце BaFCl—Eu. При энергии 19—19,5 эВ в обоих спектрах имеется надежно регистрируемый провал в спектре возбуждения.

На рис. 2.20 изображены спектры возбуждения SrF<sub>2</sub>—Eu и SrCl<sub>2</sub>—Eu. Вблизи порога зона-зонных переходов эти спектры не имеют сильных полос возбуждения. При энергиях, превышающих энергию зона-зонных переходов, спектры имеют принципиальное различие. В образце SrF<sub>2</sub>—Eu не происходит сильного падения возбуждения при превышении энергией возбуждающих фотонов ширины запрещенной зоны, а для образца SrCl<sub>2</sub>—Eu наблюдается сильное падение эффективности возбуждения. В области до 24 эВ в спектре возбуждения SrF<sub>2</sub>—Eu проявляется целый ряд особенностей. При энергии больше 25 эВ для SrF<sub>2</sub>—Eu и 26 эВ для SrCl<sub>2</sub>—Eu наблюдается подъем возбуждения. Дальнейший ход спектра характеризуется спадом возбуждения с последующим подъемом при энергиях ~32 эВ.

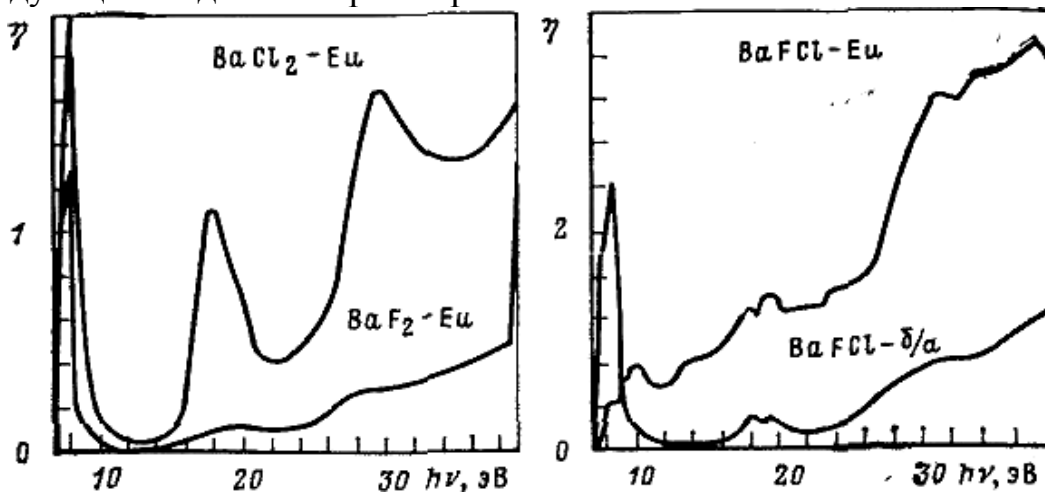


Рис. 2.19. Спектр возбуждения стационарной люминесценции галогенидов бария

Спектр SrFCl характеризуется сильной полосой в области до края основного поглощения, резким спадом за краем и очень малой эффективностью возбуждения вплоть до 18 эВ. При большой энергии наблюдается некоторый подъем (26 и 33 эВ), но, в общем, эффективность возбуждения этого образца низка во всей области спектра. Образец SrFCl—Eu эффективно возбуждается, начиная с 7 эВ. Особенно сильный подъем эффективности начинается с 20 эВ.

В спектрах возбуждения BaCl<sub>2</sub>—Eu, BaF<sub>2</sub>—Eu и BaFCl — без активатора при энергии фотонов, превышающей ширину запрещенной зоны, наблюдается сильный провал, что, по-видимому, связано с влиянием миграционных потерь, зависящих от энергии компонентов  $eh\nu$



пар. В спектре  $\text{BaFCl—Eu}$  также имеется такая тенденция, но она выражена более слабо (рис. 2.19).

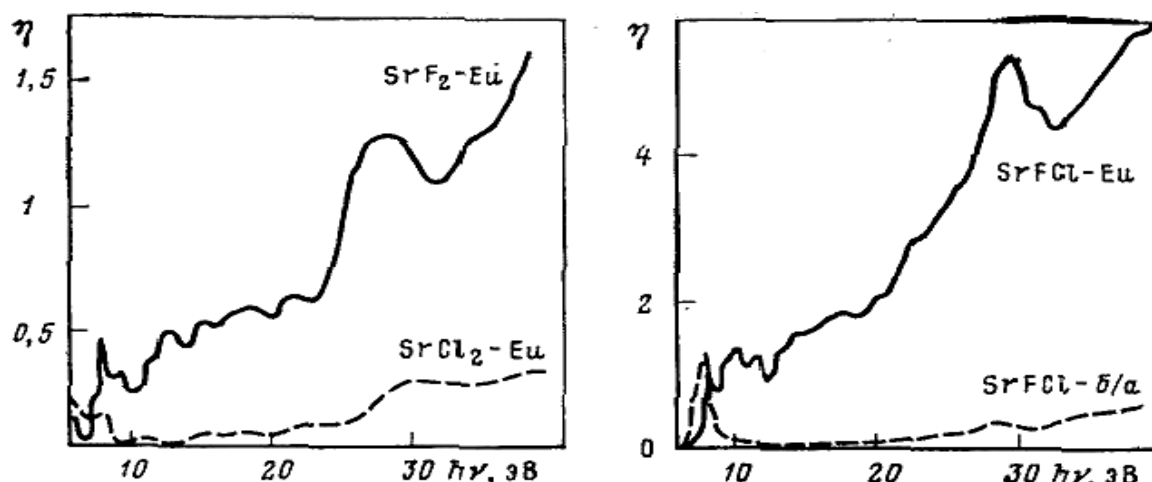


Рис. 2.20. Спектр возбуждения стационарной люминесценции галогенидов стронция

Ранее такого рода провал связывался с приповерхностными потерями. Однако сравнение эффективности квантового выхода  $\text{BaFCl—Eu}$  и  $\text{BaFCl—}$  без активатора в области до  $2E_g$  показывает, что на обоих спектрах помимо плавной структуры наблюдается более мелкомасштабная, например, провалы при энергиях 8,5; 9,3; 11,5 эВ на  $\text{BaFCl—Eu}$ ; плечи 8,5; 9,3 эВ и провал 11,5 эВ на  $\text{BaFCl—}$  без активатора, причем глубина этой структуры по сравнению с гладкой мала — не более 20—40%. Совпадение положений особенностей по энергиям позволяет связать их с ходом спектра поглощения. В то же время явление миграционных потерь, связанное, в частности, с различными длинами разлета компонентов электронно-дырочных пар и их, захватом на примеси, может быть существенно различным для рентгенолюминофоров с разными типами примесей. При достижении энергии фотонов значения порядка удвоенной запрещенной зоны наблюдается интенсивный подъем эффективности (особенно ярко выражен у  $\text{BaCl}_2\text{—Eu}$ ). Этот подъем можно связать с явлением размножения электронных возбуждений (фотонное умножение), когда электрон в зоне проводимости за счет избыточной энергии может генерировать еще одну электронно-дырочную пару, которая может привести к возбуждению еще одного центра люминесценции. Падение эффективности в образце  $\text{BaCl}_2\text{—Eu}$  при энергии 18 эВ с образованием глубокого минимума показывает, что в этом люминофоре эффективность возбуждения сильно зависит от энергии компонентов вторичной электронно-дырочной пары. При возрастании энергии компонентов (скорее всего электрона, поскольку

дырка имеет большую эффективную массу) эффективность возбуждения снижается, что коррелирует с падением эффективности выше  $E_g$ .

Корреляция падения в этой области с падением при 10—16 эВ указывает на роль именно миграционных потерь, поскольку коэффициент поглощения в этой области должен быть меньше, чем за порогом. Кроме того, корреляция выхода в рентгеновской области с падением при 10—16 эВ показывает, что в размножении рентгеновских возбуждений на последней стадии решающее значение имеют именно миграционные потери, поскольку поверхностные потери не могут повлиять на квантовый выход в рентгеновской области, где возбуждается весь объем образца. В той или иной степени миграционные потери наблюдаются во всех образцах исследованных люминофоров (например, в BaFCl—без активатора в области 20—25 эВ). Люминофор BaFCl—Eu характеризуется низким уровнем приповерхностных и миграционных потерь, и эффективность его высока.

Особенности в спектре возбуждения, наблюдаемые при энергии 19—19,5 эВ в BaCl<sub>2</sub>—Eu, BaFCl—Eu, BaFCl — без активатора можно связать с возбуждением электронов в зону проводимости с более глубоко лежащего основного уровня Ba (энергия связи для уровня  $5p_{1/2}Ba^{2+} \sim 17$  эВ). Подъем в спектрах возбуждения в галогенидах бария, наблюдаемый при энергии больше 25 эВ, можно связывать, с одной стороны, с размножением электронного возбуждения (более двух электронно-дырочных пар), связанного с первоначальным возбуждением электрона из валентной зоны, а с другой стороны, с размножением электронно-дырочного возбуждения (более одной электронно-дырочной пары), связанного с первоначальным возбуждением электрона с основного уровня  $5p_{1/2}Ba^{2+}$ . По-видимому, оба процесса дают вклад в повышение эффективности возбуждения в высокоэнергетической области выше 25 эВ.

Люминофоры на основе галогенидов стронция характеризуются несколько иным соотношением между приповерхностными и миграционными потерями. Сильный спад эффективности возбуждения в SrCl<sub>2</sub>—Eu и SrFCl — без активатора связан, по-видимому, с миграционными потерями. Отсутствие сильного спада за краем поглощения в SrF<sub>2</sub>—Eu и SrFCl—Eu говорит о том, что миграционные потери в этих веществах малы.

В спектрах возбуждения галоидов стронция много особенностей (минимумов), и поэтому трудно связать какую-либо из них с возбуждением электронов в зону проводимости с основного уровня (энергия связи для уровня  $4p_{1/2}Sr^{2+}$  порядка 20 эВ).

Относительная интенсивность рентгенолюминесценции люминофора  $\text{BaFCl—Eu}$  примерно на порядок превосходит люминесценцию  $\text{BaCl}_2\text{—Eu}$  и  $\text{BaF}_2\text{—Eu}$ . В ВУФ-области при энергии  $\sim 35$  эВ интенсивность свечения  $\text{BaCl}_2\text{—Eu}$  превосходит интенсивность свечения  $\text{BaCl}_2\text{—Eu}$  в 2,4, а интенсивность свечения  $\text{BaF}_2\text{—Eu}$  — в 7,3 раза. Такое соотношение интенсивностей показывает, что высокая эффективность рентгенолюминесценции смешанных соединений связана с малостью миграционных потерь в ВУФ-области. Этот факт, установленный с применением для измерения возбуждения СИ, позволяет предложить более высокоэффективные рентгенолюминофоры, в том числе и для практических целей, например в рентгеновских экранах.

## **2.9. Исследование ВУФ-люминесценции кристаллов и возможностей накачки твердотельных ВУФ-лазеров СИ**

В настоящее время интенсивно исследуются активные среды для ультрафиолетовых и вакуумных ультрафиолетовых лазеров. При этом обсуждаются возможности накачки этих лазеров мощным синхротронным излучением [52-56].

Активная среда лазера должна обладать достаточно хорошим поглощением излучения накачки, быть прозрачной для излучения с длиной волны генерации, быть радиационно-стойкой и др. Было бы весьма удобным использовать твердотельные активные среды, так как они обладают целым рядом неоспоримых достоинств, таких, как большие удельные плотности энергий, удобство в создании приборов и др. В настоящее время практически отсутствуют твердотельные лазеры УФ- и ВУФ-диапазонов. Поэтому первой задачей на пути создания таких лазеров является поиск активных сред, обладающих свечением в УФ- и ВУФ-диапазонах. Такими средами могут быть широкозонные кристаллы, обладающие ультрафиолетовой люминесценцией. Следующим шагом должно быть исследование их радиационной стойкости, энергетического выхода накачки и др. [56—58].

При исследовании высокоэнергетического возбуждения люминесценции кристаллофосфоров было показано, что их энергетический выход при энергии, соответствующей нескольким ширинам запрещенной зоны, приближается к выходу в рентгеновской области [33]. Однако возбуждение синхротронным излучением проводилось в вакуумной ультрафиолетовой, а не рентгеновской области спектра, хотя именно в рентгеновской области СИ имеет серьезное преимущество перед традиционными источниками — рентгеновскими трубками, превосходя их по интенсивности на четыре — шесть порядков.

Для исследования ВУФ-люминесценции при рентгеновском возбуждении на накопителе ВЭПП-3 была создана специальная оптическая установка [59]. Накопитель ВЭПП-3 является одним из наиболее мощных источников СИ в низкоэнергетической рентгеновской области, поэтому излучение этого накопителя при энергии электронов 2 ГэВ использовалось для возбуждения ВУФ-люминесценции радиационно-стойких кристаллов, которые могут служить активной средой для твердотельных ВУФ-лазеров (рис. 2.21). Синхротронное излучение накопителя ВЭПП-3

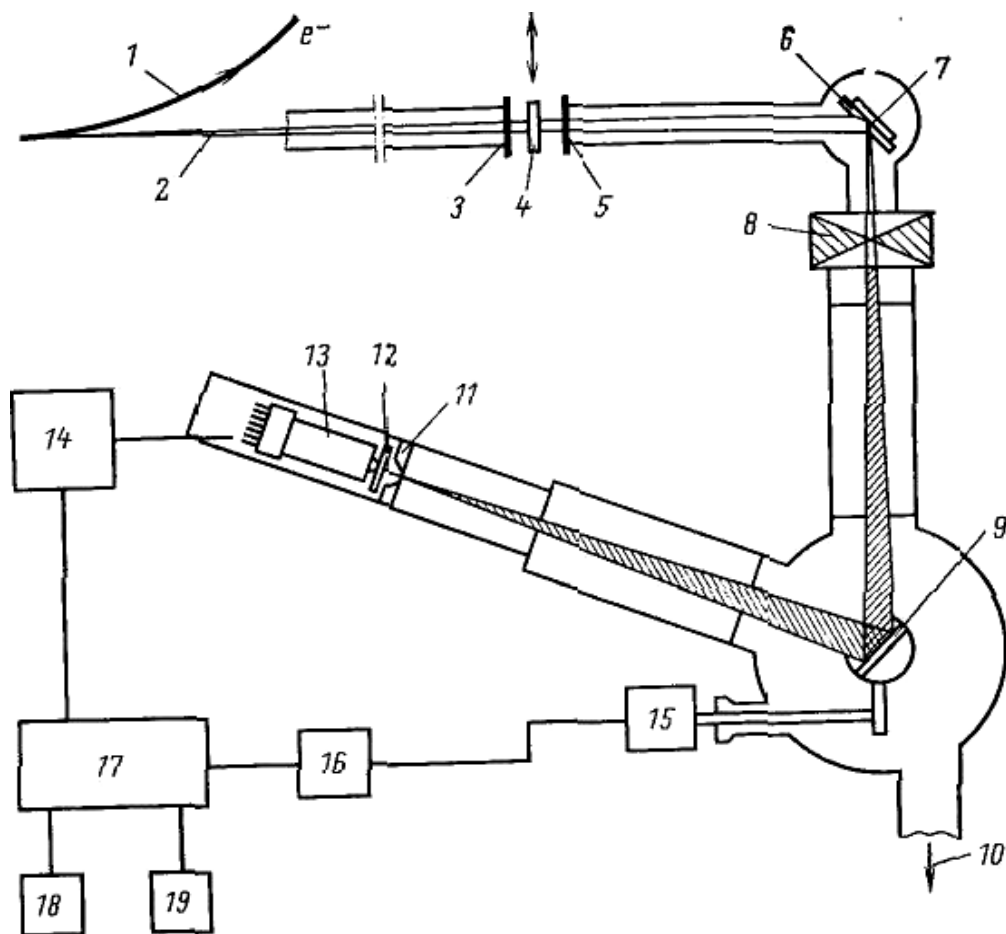


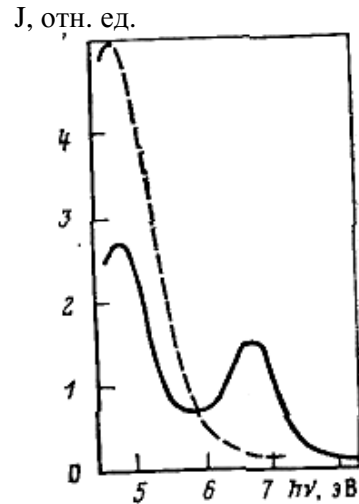
Рис. 2.21. Схема установки для исследования люминесценции при возбуждении синхротронным излучением на накопителе ВЭПП-3:

1 — орбита электронов; 2 — пучок СИ; 3, 5 — окна из бериллиевой фольги; 4 — танталовый затвор; 6 — диафрагма; 7 — криостат с образцом; 8 — вакуумный затвор; 9 — дифракционная решетка; 10 — откачка; 11 — выходная щель; 12 — затвор; 13 — ФЭУ; 14 — предусилитель; 15 — привод вращения решетки; 16 — управление сканированием; 17 — ЭВМ; 18 — дисплей; 19 — печатающее устройство

через окно из бериллиевой фольги, которое служит также и фильтром (область 0,01—0,5 нм), попадает на образец, закрепленный на хладопроводе криостата. Для регистрации спектров люминесценции использовался вакуумный монохроматор по схеме Сейи—Намиоки. В этих экспериментах были исследованы монокристаллы окислов, оказавшихся наиболее радиационно-стойкими, MgO, BeO и др. (рис. 2.22). Особый интерес для накачки ВУФ-лазеров представляют полосы 6,7 эВ в BeO и 6,8 эВ в MgO.

Оценка возможностей получения лазерной УФ-генерации в кристаллах при накачке СИ \* делается по следующей схеме. Предполагается, что генерация происходит по четырехуровневой схеме, время релаксации нижнего уровня порядка  $10^{-12}$  с, заметное поглощение на длине волны генерации отсутствует.

Рис. 2.22. Спектры люминесценции монокристалла BeO при возбуждении СИ в рентгеновской области спектра при 100 К (сплошная линия) и 300 К (пунктирная линия)



Излучение существующих высокоинтенсивных источников оптического диапазона попадает в полосу поглощения решетки, поэтому коэффициент его поглощения велик —  $10^5 \text{ см}^{-1}$

Для возбуждения большего активного объема необходимо использовать излучение накачки с большей проникающей способностью, например СИ в рентгеновской области.

Критическая разность заселенностей, необходимая для возникновения генерации, равна:

$$\Delta N = 8\pi\nu^2 t_1 / c^3 t_2 g(0),$$

где  $t_1 = I/A$  — время жизни верхнего рабочего уровня;  $\nu$  — частота генерационного перехода;  $t_2$  — постоянная времени затухания для моды;  $g(0) = \Delta\nu$  — ширина линии. С учетом сделанных выше замечаний о свойствах переходов при стационарной генерации это условие эквивалентно

$$R = 8\pi\nu^2 \Delta\lambda \sigma / c n \lambda^2, \quad \sigma = \sigma_0 + \ln(r_1, r_2)^{-1} / (2l),$$

где  $R$  — количество частиц, переходящих в  $1 \text{ см}^3$  за  $1 \text{ с}$  с основного уровня на верхний рабочий;  $\Delta\lambda$  — ширина линии люминесценции;  $r_1, r_2$  — коэффициенты отражения зеркал резонатора;  $\sigma_0$  — поглощение на длине волны генерации;  $n$  — показатель преломления;  $l$  — длина кристалла. При  $\sigma = 0,005 \text{ см}^{-1}$   $R = 1,5 \cdot 10^{22} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ . Современные источники СИ обеспечивают значения  $R \approx 3 \times 10^{22} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ .

На основе полученных экспериментальных данных были сделаны оценки возможности получения генерации для исследованных кристаллов с накачкой СИ существующих накопителей [54] и показано, что для ряда кристаллов (трифторидов лантана (рис. 2.23), окислов, CdS, щелочно-галогенидных) достигаемые сейчас на накопителях плотности накачки уже достаточны, для других требуется некоторое повышение интенсивности СИ.

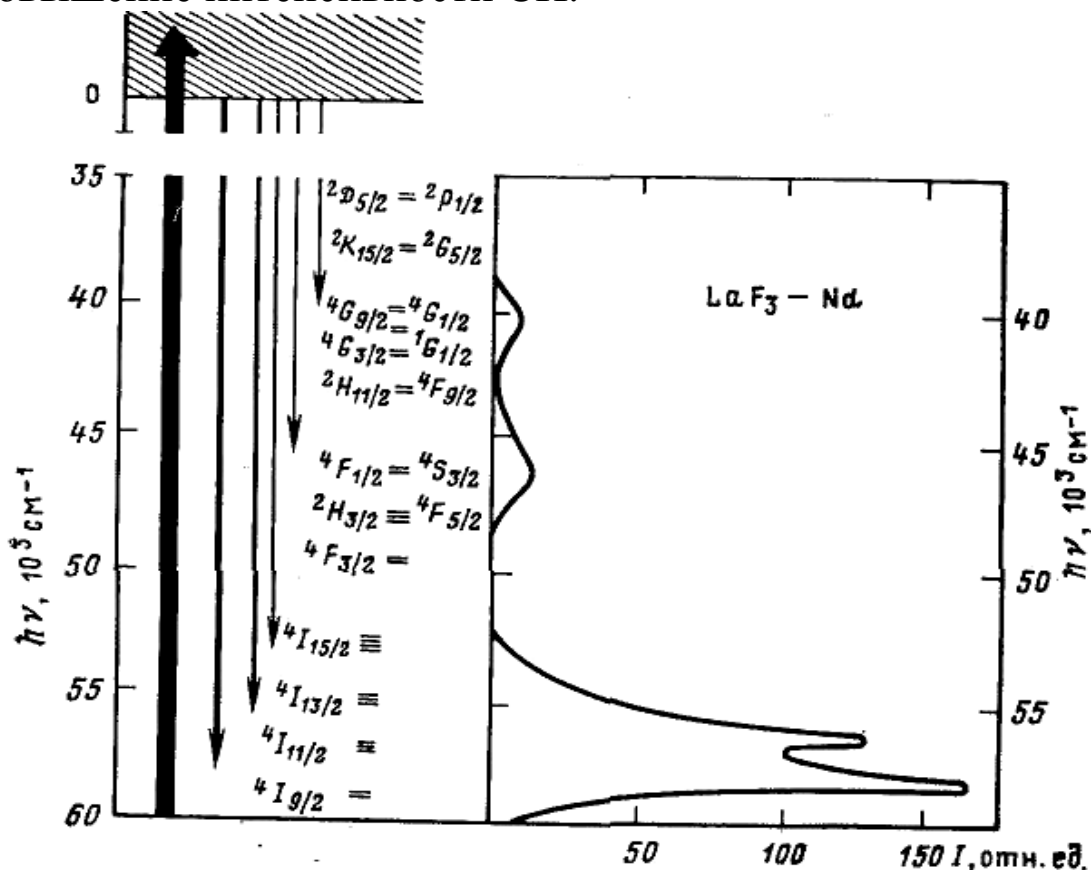


Рис. 2.23. Схема накачки и переходов в кристалле  $\text{LaF}_3 - \text{Nd}$

## 2.10. Фотоэмиссия

**Качественная картина фотоэмиссии.** При фотоэффекте энергия поглощенного фотона  $\hbar\omega$  расходуется на преодоление работы выхода и кинетическую энергию электрона:

$$\hbar\omega = E_{\text{кин}} + \Phi.$$

Измеряя количество электронов с данной кинетической энергией, можно, следовательно, определить количество электронов с начальной энергией  $E_i$

$$E_i = \hbar\omega - E_f$$

(энергии  $E_i$  и  $E_f$  отсчитываются от уровня Ферми).

В первых теоретических работах по фотоэффекту процесс фотоэффекта разбивался на три стадии: а) поглощение фотона и переход электрона в возбужденное состояние; б) движение электрона к границе, при этом происходит неупругое электрон-электронное рассеяние; в) прохождение электрона через поверхность.

В настоящее время используется подход, основанный на золотом правиле Ферми: вероятность перехода из состояний  $E_i$  в кристалле в состояние  $E_f$  в вакууме пропорциональна квадрату матричного элемента перехода. В соответствии с этим плотность фототока равна

$$j(R, E_f, \hbar\omega) = 2ev \frac{e}{2mc} \frac{m}{2\pi\hbar^2} \sum_i \delta(E_f - \hbar\omega - E_i) |M_{fi}|^2,$$

$$M_{fi} = \langle \psi_f | Q | \psi_i \rangle,$$

где  $\psi_f$  и  $\psi_i$  — волновые функции конечного и начального состояния;  $Q = 1/2(Ap - pA)$  — дипольный оператор. Тот факт, что у функции  $\psi_f$  волновой вектор  $k$  является комплексным, является очень важным. Физически это соответствует наличию затухания  $\psi_f$  в кристалле. Другими словами, электроны с кинетической энергией  $E_f - U$  могут проникнуть в кристалл на конечную глубину  $\lambda \approx 1/k_{\perp}^{(2)}$  На-



личие  $k_2^\perp$  приводит к такому же уширению импульса электрона. Если  $k_2^\perp$  мало, то можно считать, что импульс электрона сохраняется. В том случае, когда глубина пробега  $\lambda$  много больше вектора трансляции  $c_\perp$ , такой подход с помощью золотого правила Ферми эквивалентен трехстадийному процессу.

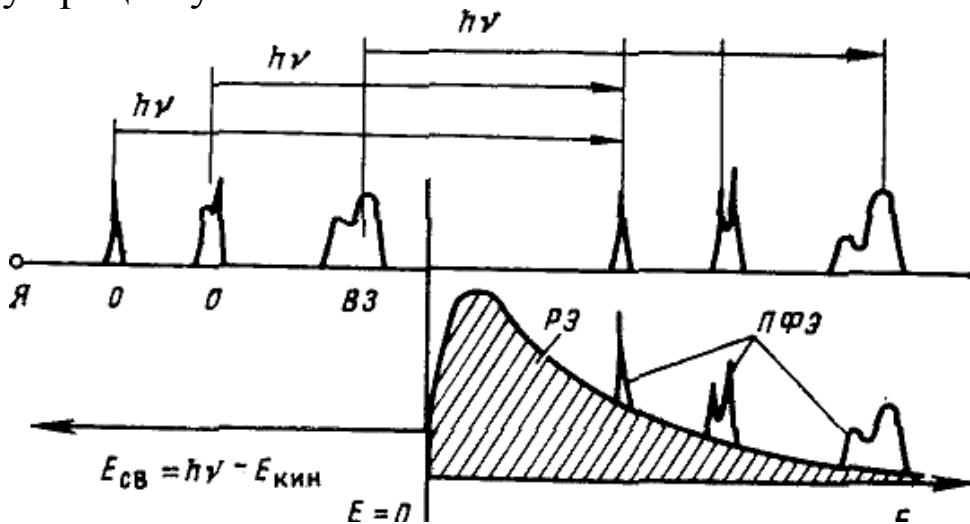


Рис. 2.24. Схема фотоэмиссии:

Я—ядро атома; О—электронные остовные уровни; ВЗ—валентная зона,  $h\nu$ —энергия фотонов падающего излучения (СИ);  $E_{св}$ —энергия связи;  $E_{кин}$ —кинетическая энергия электронов;  $E=0$  — вакуумный уровень; РЭ (заштриховано) — распределение неупруго рассеянных электронов; ПФЭ — первично возбужденные фотоэлектроны

На рис. 2.24 приведена общая схема фотоэмиссии, позволяющая наглядно представить основные характеристики, определяемые в эксперименте по фотоэмиссии с использованием СИ.

**Учет сохранения импульса и два режима анализа.** Наличие уширения импульса  $k_2^\perp$ , связанное с конечной глубиной распространения, и необходимость учитывать сохранение импульса приводят к двум типам спектров фотоэлектронов.

В первом случае (режим ультрафиолетовой спектроскопии — УФС)  $k_2^\perp \ll \delta k_1$ , где  $\delta k_1$ —расстояние между разрешенными значениями импульса в состоянии  $f$ . Так как разрешенные финальные состояния разделены сильнее, чем

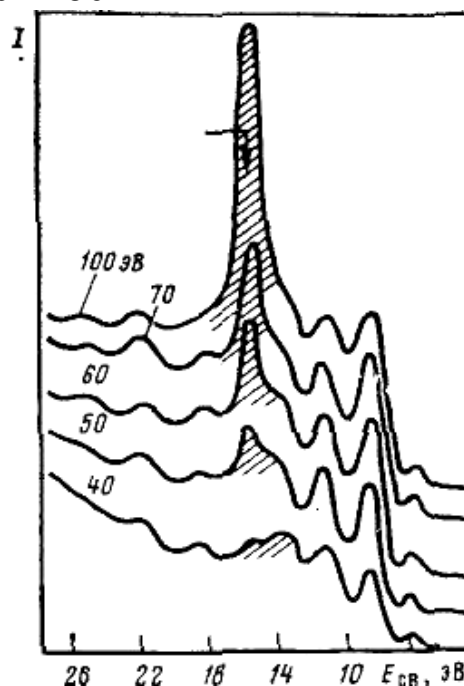
$k_{z\perp}$ , в спектрах УФС много особенностей, отражающих зонную структуру. Для  $\delta k_{\perp}$  есть приближенная формула

$$\delta k_{\perp} \approx E_{Bz} k_{Bz} / 3 (E_f + \nu).$$

Следовательно, при больших  $E_f$   $\delta k_{\perp}$  уменьшается, все начальные состояния (с энергией  $E_i = E_f - \hbar\omega$ ) возбуждаются с одинаковой вероятностью. Поэтому в случае режима плотности состояний или рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии спектры отражают особенности в плотности состояний и не чувствуют зонную структуру.

При энергиях фотонов порядка десятка электрон-вольт фотоэлектронные спектры характеризуют плотность состояний. Преимущества использования при этом СИ следующие (по сравнению с АИ  $\kappa_{\alpha}$  и др.): а) лучшее разрешение, так как обычно разрешение анализатора  $\Delta E$  пропорционально  $E$ , т. е. выигрыш по разрешению в 100—200 раз; б) возможность наблюдать зависимости

Рис. 2.25. Интенсивность фотоэмиссии 3d-электронов Zn из металлоорганической молекулы Zn—РС при разной энергии фотонов СИ



спектров от  $\hbar\omega$ , что очень важно; в) лучшая чувствительность к состоянию поверхности.

В режиме УФС можно работать, в основном используя только СИ. С помощью этого метода можно получать одновременно информацию об энергии и импульсе. На рис.

2.25 показаны кривые при разных  $\hbar\omega$  для 3d-электронов цинка металлорганической молекулы. Появление особенностей при энергии связи  $\sim 16$  эВ указывает на образование химической связи в молекуле.

**Определение плотностей состояний, сечений фотоэффекта, фотовыхода.** Энергетическую структуру твердого тела можно рассчитать в приближении сильной связи. При таком подходе можно считать, что валентная зона образована, допустим, из  $p$ - и  $d$ -состояний. Можно считать, что полная эмиссия складывается из эмиссии с  $p$ - и с  $d$ -состояний:

$$N(E, \hbar\omega) = N_p(E, \hbar\omega) + N_d(E, \hbar\omega).$$

При достаточно большой энергии фотонов в спектре исчезают особенности, связанные с  $\hbar\omega$ . В этом случае

$$N(E, \omega) \approx C_p(\omega)N_p(E) + C_d(\omega)N_d(E),$$

где  $N_{p,d}$  — плотность состояний;  $C_{p,d}(\omega)$  — коэффициент.

Определение  $N_p$  и  $N_d$  происходит так. Пусть известно, что один из пиков обусловлен  $d$ -состоянием. Спектры при  $\hbar\omega_1$  и  $\hbar\omega_2$  вычитаются так, чтобы при  $\hbar\omega_2$  пик исчез. При этом получившаяся кривая имеет форму  $N_p$ . Зная полный спектр и форму  $N_p$ , легко найти  $N_d$ . Эта процедура повторяется для разных пар значений  $\hbar\omega$ . Показано, что для многих веществ, в частности окислов переходных металлов, метод является самосогласованным.

Легко видеть, что, зная форму  $N_d$  и  $N_p$ , можно просто определить парциальные сечения фотоэффекта  $\sigma_p/\sigma_d$  и  $\sigma_p$ ,  $\sigma_d/\sigma_{\text{полн}}$ . Если знать  $\sigma_{\text{полн}}$ , то легко определяются абсолютные значения сечений. Для определения полного сечения необходимо знать оптические свойства (поглощение и отражение).

При изучении зависимости полного числа фотоэлектронов от  $\hbar\omega$  обнаружено, что обычно форма кривой совпадает с зависимостью от  $\hbar\omega$  коэффициента оптического по-

глощения. Следовательно, это один из способов грубого определения зависимости  $\alpha(\hbar\omega)$ .

**Спектроскопия фиксированного конечного состояния (ФКС) и фиксированного начального состояния (ФНС).** При спектроскопии ФКС фиксируется значение кинетической энергии электронов и изменяется  $\hbar\omega$ . Зависимость выхода от энергии фотона позволяет с большим разрешением исследовать тонкую структуру, если  $E_{кин}$  мало (так как  $\Delta E/E = const$ ). Если измерять количество фоновых низкоэнергетических электронов в зависимости от  $\hbar\omega$ , то, так же как и при измерении абсолютного выхода, кривая совпадает с  $\alpha(\hbar\omega)$ . При спектроскопии ФНС сохраняется постоянным значение

$$E_i = \hbar\omega - E_{кин} - \Phi.$$

Спектроскопия ФНС хорошо подходит для измерения зависимости сечения фотоэффекта оболочек или хорошо определенных зон в твердом теле.

**Спектроскопия с угловым разрешением.** Если глубина затухания электрона с энергией  $E_f$  достаточно велика, то полный импульс электрона, выбитого из вещества, равен его импульсу до поглощения фотона (импульс фотона пренебрежимо мал). Поэтому при фотоэффекте в монокристалле направление вылета электрона определяется исходным значением импульса. Если глубина затухания мала, то сохраняется компонента импульса  $k_{||}$ , параллельная поверхности. В этом случае также можно получить полезную информацию.

Поверхностные состояния возникают вследствие отсутствия трансляционной симметрии. Волновая функция у поверхности может вести себя по-разному. В одном случае имеется чистое поверхностное состояние, которое существует для любого значения  $k_{||}$ , в другом — поверхностное состояние существует только для определенных значений  $k_{||}$ , а для других значений  $k_{||}$  совпадает с объемным состоя-

нием (поверхностный резонанс). Поверхностные состояния наблюдаются экспериментально. Для их обнаружения необходимо давление порядка  $10^{-9}$  Па.

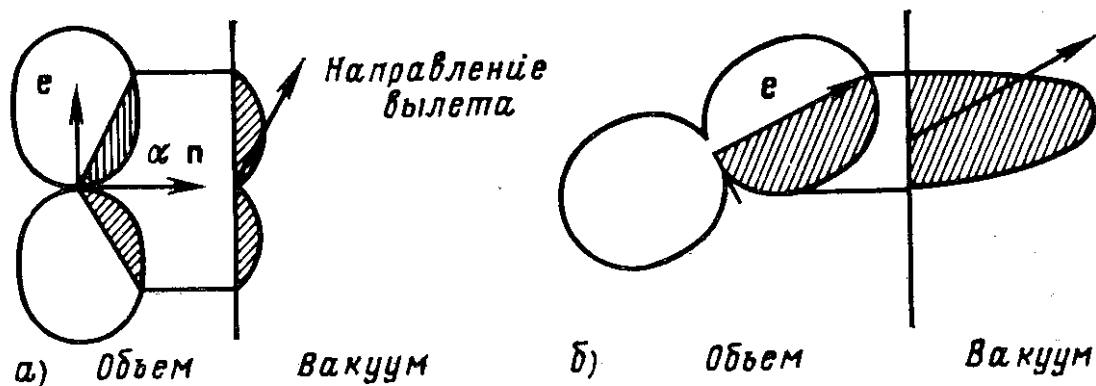


Рис. 2.26. Диаграмма направленности для s- (а) и р-поляризации (б).

При облучении поликристалла вероятность вылета фотоэлектрона под углом  $\varphi$  к направлению наблюдения определяется выражением

$$N(\varphi) \approx [en]^2,$$

где  $e$  – вектор поляризации света. Для s-поляризации диаграмма направленности имеет форму (рис. 2.26, а). Форму диаграммы направленности для р-поляризации см. на рис. 2.26, б.

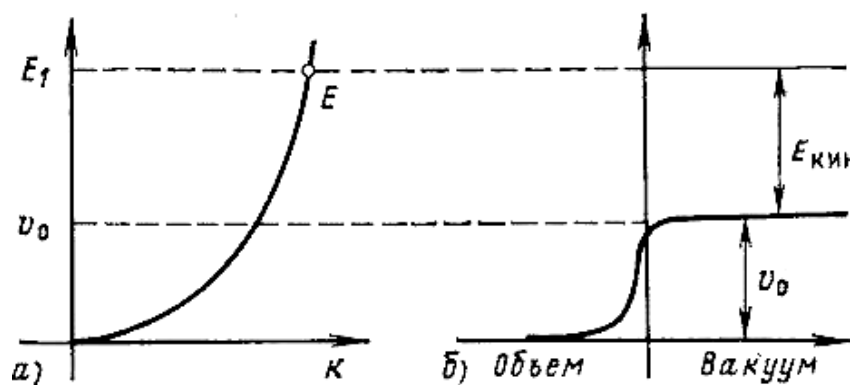


Рис. 2.27. Кривая дисперсии для свободного электрона ( $v_0 = \Phi$ ) (а) и потенциальная диаграмма вблизи поверхности (б)

На рис. 2.27 приведена потенциальная диаграмма вблизи поверхности вместе с кривой дисперсии для свободного электрона. Очевидно, что электрон должен иметь достаточную компоненту импульса  $k_{\perp}$  для преодоления поверх-

ностного барьера. В вакуум попадают только электроны, летящие под углом меньшим, чем  $\arcsin[(E-\Phi)/E]^{1/2}$ . Поэтому выход для *p*-поляризации существенно выше, чем для *s*. Эта классическая модель хороша при больших *E*. В случае малых энергий необходимо строгое квантовое рассмотрение.

Количество вылетевших электронов пропорционально коэффициенту пропускания  $N \sim \tau = 1 - R(\varphi)$ . Отношение первичных фотоэлектронов к интенсивности прошедшего излучения примерно пропорционально

$$\frac{N}{I_{np}} = \frac{N}{I(1-R(\varphi))} \sim \frac{\lambda}{l},$$

где  $\lambda$  – глубина затухания для электронов;  $l$  – глубина затухания фотонов. Глубина затухания равна  $l = \frac{1}{\mu} \cos \varphi$ , где

$\mu$  – коэффициент поглощения. Поэтому число первичных электронов пропорционально

$$N \sim (1 - R) \mu \cos^{-1} \varphi.$$

Эксперименты по исследованию зависимости фотовыхода от угла падения показали, что при угле падения  $75^\circ$  фотовыход уменьшается примерно в 1,5 раза. Кроме того, несколько уменьшается число вторичных электронов

## **Глава 3 ДРУГИЕ ПРИМЕНЕНИЯ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

### **3.1. EXAFS-Спектроскопия**

EXAFS-спектроскопия как структурный метод, позволяющий из спектров рентгеновского поглощения извлекать информацию о ближайшем окружении поглощающих атомов, возникла сравнительно недавно, хотя в основе ее лежит явление, известное уже более полувека. Структура EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) — дальняя

тонкая структура рентгеновских спектров поглощения (ДТС РСП), или структура Кронига, представляет собой осцилляции зависимости сечения поглощения рентгеновских фотонов от их энергии за краем поглощения.

Рассмотрим типичный спектр рентгеновского поглощения на примере *K*-края поглощения кристаллического железа (рис. 3.1). Благодаря тому, что энергия рентгеновских фотонов достаточна для возбуждения электронов внутренних оболочек поглощающих атомов, в спектре присутствуют резкие скачки сечения поглощения, соответствующие энергии порога ионизации внутренних оболочек, в нашем случае *K*-оболочки железа. В спектре можно выделить три области: 1) область порога (10—15 эВ); 2) область ближней тонкой структуры, или XANES (*X*-ray absorption near edge structure) (30—50 эВ); 3) область дальней тонкой структуры, или EXAFS, которая начинается при 30—50 эВ от энергии порога и простирается до 1000 эВ. Как будет ясно из дальнейшего, граница между второй и третьей областями не является четко определенной; в зависимости от окружения поглощающего атома она колеблется от 10—15 эВ для легких элементов до 200 эВ для тяжелых, например Cu.

В первых попытках теоретического описания появления тонкой структуры в спектрах рентгеновского поглощения кристаллических образцов приписывалось немонотонному характеру зависимости плотности конечных состояний от энергии фотоэлектрона, для расчета которой применялись блоховские волновые функции. Этот подход получил название теории дальнего порядка, так как в нем для расчета плотности конечных состояний привлекались свойства периодичности кристаллической решетки. В другом подходе, названном теорией ближнего порядка, осцилляции сечения поглощения связывались с влиянием на матричный элемент перехода ближайших соседних атомов. Однако от-

сутствие завершённой теории, трудоёмкость расчётов, как и недостаток экспериментальных данных, делали спор между двумя подходами неразрешимым вплоть до начала 70-х годов.

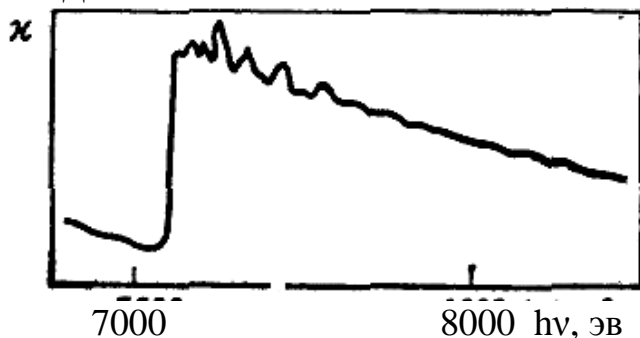


Рис. 3.1.  $K$ -спектр поглощения кристаллического железа

Появление в 1970—1971 гг. работ Сайерса, Стерна и Литла [66, 67], в которых на основе представления об атомах как о точечных рассеивателях было получено простое выражение, описывающее спектр в рамках теории ближнего порядка, следует считать началом «классической» EXAFS-спектроскопии. Появилась возможность решения обратной задачи — определение структурных параметров из тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения. Интерес к проблеме резко возрос.

Решающую роль в распространении EXAFS-спектроскопии и определении областей ее применения сыграло появление источников коллимированного рентгеновского излучения высокой интенсивности в широкой спектральной области—источников СИ. К этому же времени относится возрождение рентгеновской спектроскопии вообще: время получения спектров в рентгеновской области сократилось от десятков часов (при использовании традиционных рентгеновских трубок) до минут и даже секунд. Так, при классической методике EXAFS, состоящей в измерении рентгеновского коэффициента поглощения в районе энергии  $\sim 1,5$  кэВ, отношение сигнал—шум по требованиям математической обработки спектров должно составлять  $10^3$ , а необходимое энергетическое раз-



решение 3—4 эВ. На новосибирском накопителе ВЭПП-3 в диапазоне энергий от 5 до 15 кэВ при энергии электронов 2 ГэВ и токе 20 мА поток составляет  $10^{11}$  фотон/с при  $\Delta\lambda/\lambda=3\cdot 10^{-4}$ , что на четыре порядка превышает интенсивность рентгеновских трубок; при этом спектры регистрируются за 20—30 мин, а не за 12 ч, как на современных лабораторных установках. Первый спектр с использованием излучения от накопителей электронов был получен Кинкейдом и Эйзенбергером в 1975 г., а в сентябре 1982 г. во Фраскати (Италия) уже состоялась I Международная конференция по EXAFS-спектроскопии и ее применениям, продемонстрировавшая необычайную популярность нового метода.

Физическая модель для описания дальней тонкой структуры рентгеновского поглощения, предложенная в [66, 67], после многочисленных усовершенствований была окончательно разработана [70, 71], и уравнение для осцилляции коэффициента поглощения стало классическим:

$$\chi(k) = -\frac{1}{k} \sum_j \frac{N_j}{R_j^2} |f_j(k, \pi)| \sin[2kR_j + \delta_j(k)] \times \\ \times \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \exp\left(-\frac{2R_j}{\lambda(k)}\right), \quad (3.1)$$

где  $\chi(k) = \Delta\mu/\mu$  — осциллирующая часть коэффициента поглощения, которая нормирована на бесструктурный фон, соответствующий поглощению изолированного атома;  $k$  — волновой вектор фотоэлектрона;  $N_j$  — число атомов в  $j$ -й координационной сфере, расположенной на расстоянии  $k$ ;  $f(k, \pi)$  — амплитуда обратного рассеяния;  $\delta_j$  — фазовый сдвиг, включающий члены для поглощающего и рассеивающего атомов;  $\sigma_j$  — фактор Дебая–Уаллера, в общем случае описывающий как изменение радиусов координационных сфер из-за тепловых колебаний, так и эффект

структурного разупорядочения;  $\lambda$  — длина свободного пробега фотоэлектрона.

При поглощении рентгеновского фотона атомом [см. (3.1)] образуется упругий фотоэлектрон. В дипольном приближении вероятность фотопоглощения определяется уравнением

$$\omega \sim \sum_k |\langle f_k | \epsilon r | \varphi_i \rangle|^2 \delta(E_i - E_k - \omega). \quad (3.2)$$

Для рассматриваемой в EXAFS-спектроскопии области энергий плотность конечных состояний описывается гладкой функцией, осцилляции сечения фотопоглощения обусловлены волновыми функциями конечных состояний фотоэлектрона. Теория ближнего порядка предлагает простую физическую картину, позволяющую заменить суммирование по бесконечному числу  $k$ -векторов в трехмерном пространстве рассмотрением интерференции, исходящей от поглотившего атома фотоэлектронной волны и волн, рассеянных назад ближайшими соседними атомами. При этом результат интерференции будет определяться соотношением между длиной волны фотоэлектрона и расстоянием  $R_j$  до соседнего рассеивающего атома — член  $\sin(2kR_j)$  в (3.1) (рис. 3.2). В приближении однократного обратного рассеяния наличие нескольких рассеивающих атомов сводится к суперпозиции подобных вкладов отдельных рассеивателей. Учет зависимых от  $\mathbf{k}$  амплитуды и фазы обратного рассеяния, а также сдвига фазы фотоэлектронной волны в потенциале собственного атома определяет множитель следующего вида:

$$f_\pi(k) \sin(2kR_j + \sigma_j). \quad (3.3)$$

Множитель  $\exp(-2\sigma_j^2 k^2)$  учитывает тот факт, что процессы, определяющие тонкую структуру рентгеновских спектров поглощения, характеризуются временами более короткими, чем движение молекул. Измерения положения, таким образом, являются моментальным снимком положе-

ния атомов. Следует поэтому провести усреднение по мгновенным положениям атомов. Для монокристаллов результат усреднения зависит от угла между вектором поляризации и осями кристалла. В поликристаллических, жидких и аморфных образцах следует учитывать только  $|\mathbf{R}_j|$ . В простейшем случае результирующее распределение представляют как гауссиан. Результат усреднения выглядит таким образом в случае гармонических колебаний атомов структурной разупорядоченности, описываемой гауссовым распределением, тогда  $\sigma_j^2$  – фактор Дебая—Уаллера. Фактор Дебая—Уаллера в EXAFS отличен от рассматриваемого в рентгеновской дифракции, где важно смещение атомов относительно кристаллического центра масс. В EXAFS существенны лишь смещения рассеивателя относительно поглощающего атома.

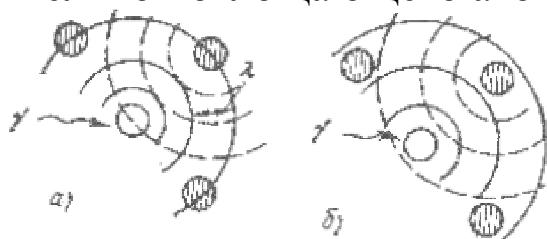


Рис. 3.2. Распространение фотоэлектрона с длиной волны  $\lambda$ :  
а, б – конструктивная и деструктивная интерференция волн

284

Для сильно разупорядоченных систем гауссово распределение неприменимо. В этом случае от суммирования по координационным сферам переходят к интегрированию по парным корреляционным функциям  $g(\mathbf{R}_j)$ :

$$\chi(k) = \sum_j d^3 R_j g(R_j) \chi(k_j R_i). \quad (3.4)$$

Значения фактора Дебая—Уаллера обычно получают из температурных зависимостей логарифма амплитуды EXAFS.

В соответствии с (3.1) точность определения радиуса координационной сферы зависит от точности определения полного сдвига  $\sigma_j(k)$ , а координационное число определяется амплитудой  $f_\pi(k)$ . Для получения структурной информации о новых соединениях используют два подхода

при определении  $\delta_j(k)$  и  $f_{\pi}(k)$ ; 1) полуэмпирический и 2) расчет из первых принципов. В первом случае амплитуда и фаза определяются из спектров модельных соединений с известной структурой. Исследование ряда простых систем показало, что изменение полной фазы для данной пары атомов от системы к системе обычно не превышало 10 %. Сдвиг расстояния, определяемый фазой рассеяния, обычно составляет 0,03—0,05 нм, поэтому пренебрежение зависимостью от химической связи во многих случаях не приводит к существенным погрешностям при определении расстояний. Этот факт, называемый химической трансферабельностью фаз, и оправдывает первый подход.

Теоретические расчеты, начатые Эшли и Дониаксом [71] и продолженные в [70], были доведены до состояния, позволяющего в различных материалах определять радиус первой координационной сферы с погрешностью  $\sim 0,01$  %. Если считать конечное состояние полностью релаксированным, то  $\delta(k)$  и  $f(k)$  можно получить простым интегрированием одноэлектронного уравнения Шредингера для входящего и рассеянного фотоэлектрона с самосогласованным потенциалом Хартри — Фока для полностью релаксированного состояния поглощающего атома (с остовой дыркой) и рассеивающего атома. В действительности, как показывают эксперименты по LEED и фотоэмиссии, следует учитывать зависящую от энергии поляризацию атомных потенциалов. Тэо и Ли [72], учтя эти поляризационные поправки, показали, что при теоретических расчетах фаз рассеяния разные электронные конфигурации и зарядовые состояния центрального атома вносят те же изменения, что и искажения, связанные с неопределенностью выбора  $E_0$  ( $E_0$  — энергия связи внутренней оболочки), и могут быть довольно хорошо скомпенсированы изменением  $E_0$  в пределах нескольких электрон-вольт. Проведен также теоретический расчет амплитуд обратного рассея-

ния, однако их совпадение с экспериментальными данными намного хуже, чем для фаз, и, кроме того, химическая трансферабельность для них практически не выполняется. Связано это с наличием неупругих процессов и многочастичных эффектов, таких, как возбуждение внутренних и внешних оболочек при фотоионизации (shake-up и shake-off процессы), поляризация внешних электронов и другие, сильно зависящие от химической связи. Это и обуславливает погрешность порядка 10 % при определении координационного числа первой сферы.

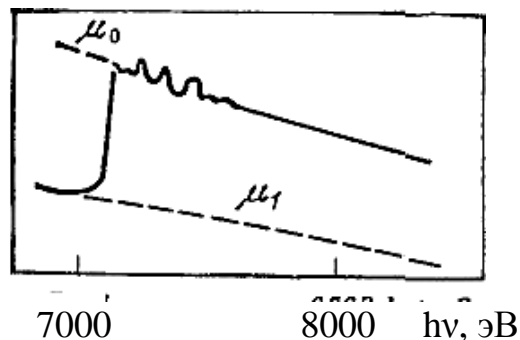
Большое число теоретических и экспериментальных работ посвящено обсуждению границ применимости уравнения (3.1). Мы сделаем лишь общие замечания, определяющие нижнюю и верхнюю границы применимости теории ближнего порядка.

Нижняя граница значений  $k$ -вектора фотоэлектрона  $k_{\min}$  зависит от средней электронной плотности окружения поглощающего атома, которая определяет вклад эффектов многократного рассеяния. На практике  $k_{\min}$  обычно определяют эмпирически для конкретного класса материалов: например, для органических молекул, когда окружение поглощающего атома составляют в основном элементы с малым  $Z$ ,  $k_{\min}$  принимается равным  $30 \text{ нм}^{-1}$  (что соответствует энергии фотоэлектрона  $\sim 35 \text{ эВ}$ ). Для таких материалов, как Си, эффекты многократного рассеяния остаются существенными вплоть до 300 эВ, что сужает область применимости формулы (3.1). Верхняя граница  $k$  EXAFS-спектра определяется обычно качеством данных: так как  $\chi(k)$  спадает довольно быстро с ростом  $k$  как из-за влияния фактора Дебая—Уаллера, так и из-за спада амплитуды обратного рассеяния, характерного для многих элементов (особенно легких), отношение сигнал—шум резко ухудшается для больших значений  $k$ . Таким образом,  $k_{\max}$  определяется конкретными условиями эксперимента. Так, например,  $k_{\max}$

при исследовании сильно разреженных систем составляет обычно  $110 \text{ нм}^{-1}$ , а для конденсированных сред —  $18 \text{ нм}^{-1}$ .

Степень координационного разупорядочения и связанный с ней вид парной корреляционной функции определяют, какую физическую информацию можно получить из EXAFS-спектра. Например, для кристаллических образцов определены расстояния вплоть до четвертой координационной сферы, а также получены амплитуды обратного рассеяния и фазовые сдвиги. В случае аморфных материалов ограничения, накладываемые на  $k$  ( $k > k_{\min}$ ), существенно уменьшают информацию о форме  $g(r)$ , сводя доступные результаты к определению радиуса и числа первой координационной сферы.

Рис. 3.3. Экспериментальный спектр (сплошная линия) и рассчитанные функции  $\mu_0$  и  $\mu_1$  (пунктир)



Первой задачей численного анализа спектров является выделение осциллирующей части по следующей формуле:

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k) - \mu_1(k)}, \quad (3.5)$$

где  $\mu(k)$  — экспериментальный спектр поглощения;  $\mu_0(k)$  — плавная часть коэффициента поглощения за краем, соответствующая поглощению изолированного атома;  $\mu_1(k)$  — фон в полном спектре поглощения, определяемый вкладами всех более длинноволновых краев поглощения данного элемента, а также поглощением всех остальных элементов матрицы. В качестве  $\mu_1(k)$  обычно используется экстраполяция на область зависимости  $\mu_1$  в предкраевой области, аппроксимируется полиномом от  $E^{-1}$ , функция  $\mu_0(k)$  определяется из экспериментального спектра путем сглаживания осцилляций за краем поглощения. Затем из энергетической шкалы спектр перестраивается в шкалу  $k$  (рис. 3.3)

$$k = [2m(\hbar\omega - E_0)/\hbar^2]^{1/2} = [0,2628 (\hbar\omega - E_0)]^{1/2} \quad (3.6)$$

Значение  $E_0$ , однако, очень сложно определить из экспериментальных данных из-за существования переходов основного уровня—связанное

состояние, которые соответствуют энергии ниже пороговой. Существуют различные искусственные методы выбора  $E_0$  (например, перегиб первой производной или положение первого максимума поглощения), но в основном  $E_0$  используют как параметр подгонки при дальнейшей обработке данных.

Следующей, наиболее распространенной стадией обработки данных является Фурье-преобразование. Для случая четко определенных расстояний поглощающий — рассеивающий атомы в функции  $|\chi(k)|$  проявляется ряд резких пиков, характеризующих различные сферы рассеивателей (рис. 3.4). Конечность интервала данных, подвергаемых Фурье-преобразованию, приводит к появлению ложных максимумов функции  $\rho(R)$ . Домножение  $\chi(k)$  на сглаживающую функцию перед преобразованием позволяет значительно уменьшить их амплитуду. Определение параметров  $N_j$  и  $\sigma_j^2$  непосредственно по функциям  $\rho(R)$  невозможно в силу уширения пиков, связанного с конечностью интервала интегрирования. В большинстве случаев можно только судить о тенденциях в изменениях  $N_j$  и  $\sigma_j^2$  в ряду однотипных соединений.

Другим методом является метод наименьших квадратов. При этом экспериментальный спектр моделируется в соответствии с (3.2). Параметры модельной функции ( $N_j, R_j, \sigma_j^2$ ) подгоняются в ходе нелинейной минимизирующей процедуры до наилучшего совпадения модели с экспериментом. Применение этого метода к экспериментальным спектрам, содержащим вклады большого числа сфер, затруднено из-за возрастающего количества параметров модельной функции.

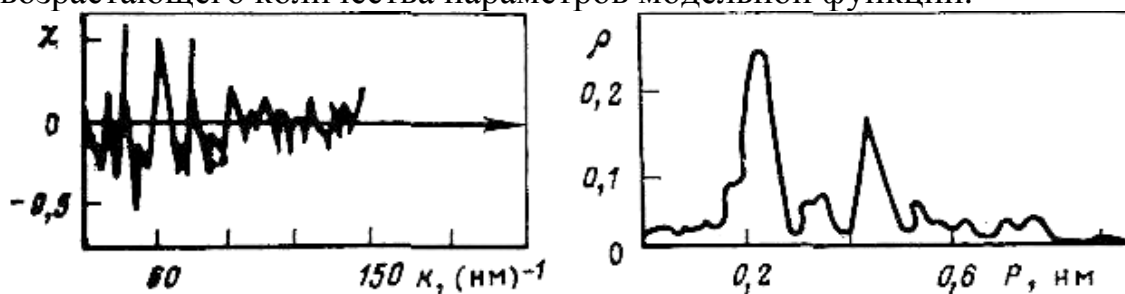


Рис. 3.4. Функции  $\chi$  и  $\rho$ , полученные методом квадратичной интерполяции.

Задачей экспериментальной EXAFS-спектроскопии является измерение тем или иным способом сечения поглощения исследуемого элемента непосредственно перед краем ( $K, L, M$ ) и за краем поглощения — общий интервал сканирования составляет, как правило, 1000—1500 эВ. Эту задачу можно решить, исследуя как первичные, так и вто-

ричные процессы взаимодействия излучения с веществом (регистрация оже- и фотоэлектронов, флюоресценции, полного фототока, потока десорбированных ионов и т. д.). В настоящее время число методик получения EXAFS-спектров растет пропорционально расширению области применения данного метода. Наибольший интерес EXAFS-спектроскопия представляет в том случае, когда проблема определения расстояний и координационных чисел практически неразрешима для методов микроскопии и рентгеновской дифракции из-за малых размеров объекта, сильного структурного разупорядочения образцов.

В СССР первые экспериментальные работы по EXAFS-спектроскопии с использованием СИ были проделаны в ИЯФ СО АН СССР. На ВЭПП-3 был создан спектрометр, реализующий методику получения EXAFS-спектров по прохождению, при котором измерение коэффициента поглощения образца проводится двумя ионизационными камерами: первая необходима для нормировки интенсивности излучения перед образцом, вторая измеряет интенсивность прошедшего через образец излучения. На этой установке группой сотрудников Института катализа СО АН СССР и других организаций был проделан ряд работ по исследованию методом EXAFS металлических катализаторов, нанесенных на окисные подложки с разветвленной поверхностью; аморфных металлов, представляющих собой многокомпонентные системы; активных центров ряда кальцийсвязывающих белков различного происхождения и функций, в аминокислотной последовательности которых обнаружена гомология.

На накопителе ВЭПП-4 реализованы методики получения флюоресцентных (рис. 3.5) и поверхностных EXAFS-спектров, что позволит расширить класс исследуемых объектов.



Методы EXAFS-спектроскопии продолжают совершенствоваться. В экспериментальной области это выражается в стремлении увеличить поток квантов, падающих на исследуемый образец, совершенствовании конструкций монохроматоров (рис. 3.6) и регистрирующих систем. При извлечении информации из полученных спектров сложных систем кроме сравнения с модельными соединениями все шире привлекаются другие структурные методы, такие, как рассеяние нейтронов и рентгеновских квантов, фотодесорбция и др., что позволяет уменьшить число степеней свободы при подборе параметров. В области энергий, где классический формализм EXAFS уже не работает, полезную информацию о симметрии узлов, дополнительную к EXAFS, дает XANES-метод, экспериментальная реализация которого полностью тождественна EXAFS-методу.

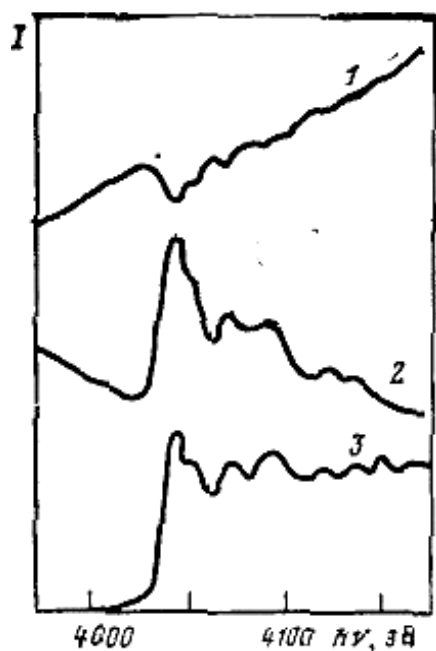


Рис. 3.5. Спектры возбуждения (1), поглощения (2) и рентгеновской флюоресценции (3) кристалла флюорита (данные Бьянкони)

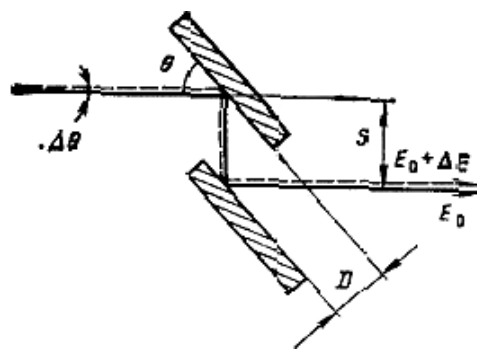


Рис. 3.6. Схема монохроматора на двойном монокристалле

### 3.2. Спонтанно-вынужденное рассеяние света в кристаллах при воздействии СИ

Параметрическое рассеяние (ПР) света представляет собой распад в нелинейной среде фотона накачки на два других фотона, при этом могут быть определены оптические характеристики вещества. Сравнение интенсивностей спонтанного и спонтанно-вынужденного ПР позволяет произвести абсолютное (без использования эталонов) измерение яркости излучения.

Рассмотрим возможности для спектроскопии ПР и метрологических применений, в частности уникальную возможность безэталонного измерения постоянной тонкой структуры ее, возникающие в том случае, когда на кристалл наряду с накачкой падает синхротронное излучение [74, 81].

Интегральная интенсивность ПР составляет обычно около  $10^{-9}$  интенсивности накачки. Спектральная плотность мощности на частоте  $\omega_1$  равна:

$$W_{\omega_1} = \frac{4\pi^2 \hbar \omega_1^3 \omega_2^2}{c^4 n_n \omega_n} \chi^2 W_n l, \quad (3.7)$$

где  $\omega_1, \omega_2$  — частоты вторичных фотонов;  $\chi$  — квадратичная восприимчивость;  $W_n$  — мощность накачки;  $l$  — длина кристалла;  $\omega_n$  — частота излучения накачки;  $n_n$  — показатель преломления на частоте  $\omega_n$ .

Частотно-угловое распределение ПР определяется законами сохранения импульса и энергии

$$\mathbf{k}_n = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2; \quad \omega_n = \omega_1 + \omega_2 \quad (3.8)$$

для участвующих в ПР фотонов. Таким образом, исследование спектрально-углового распределения интенсивности ПР позволяет одновременно определить дисперсию действительной и мнимой частей линейной восприимчивости и квадратичную восприимчивость кристалла.

В том случае, когда на кристалл одновременно с излучением накачки падает внешнее излучение, происходит спонтанно-вынужденное параметрическое рассеяние. Отношение интенсивностей спонтанно-вынужденного и спонтанного ПР равно:

$$N_{\text{св}}/N_{\text{с}} = 1 + B\lambda^5/hc^2 = 1 + m, \quad (3.9)$$

где  $K$ —длина волны;  $B$ —яркость падающего на кристалл излучения в обычных единицах;  $m$ —яркость в единицах «фотон на моду». Таким образом, яркость падающего на кристалл излучения может быть измерена без использования эталонов. Данный метод измерения яркости называется абсолютным.

Определим отношение  $N_{\text{св}}/N_{\text{с}}$  в том случае, когда на кристалл падает СИ. Спектрально-угловое распределение СИ описывается выражением

$$W(L, \lambda, \varphi) = \frac{27}{32\pi^3} \frac{Ne^2c}{L^2R^3} \left( \frac{\lambda_c}{\lambda} \right)^4 \gamma^8 [1 + (\gamma\varphi)^2]^2 \times \\ \times \left\{ K_{2/3}^2(\xi) + \frac{(\gamma\varphi)^2}{1 + (\gamma\varphi)^3} K_{1/3}^2(\xi) \right\}, \quad \xi = \frac{\lambda_c}{2\lambda} [1 + (\gamma\varphi)^2]^{3/2}, \quad (3.10)$$

где  $N$ —число электронов на орбите;  $e$ —заряд электрона;  $R$ —радиус орбиты;  $\gamma = E/m_0c^2$  ( $E$ —энергия,  $m_0c^2$ —энергия покоя электрона);  $\lambda_c = \frac{4\pi}{3} R\gamma^{-3}$ . Функции Макдональда

соответствуют двум взаимно перпендикулярным поляризациям излучения.

Обычно максимум СИ приходится на область низкоэнергетического рентгеновского диапазона ( $\sim 1$  нм). Однако вследствие высокой направленности и малости эффективного размера излучающей области яркость СИ в ближнем инфракрасном диапазоне весьма велика (табл. 3.1).

Отношение  $N_{\text{св}}/N_{\text{с}}$  составляет в диапазоне нескольких микрон около 10. Для сравнения укажем, что яркость вольфрамовой лампы на длине волны 4 мкм составляет

~0,01 фотона на моду, т. е.  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  яркости СИ. В [77] описывается эксперимент по измерению яркости излучения вольфрамовой лампы с помощью абсолютного метода. Погрешность этих измерений составила несколько десятых процента.

Таблица 3.1. Яркость источников СИ, фотон на моду

| Источник   | Ток, А | $\lambda$ , мкм |     |      |       |
|------------|--------|-----------------|-----|------|-------|
|            |        | 10              | 4   | 1    | 0,5   |
| ВЭПП-3     | 30     | 10              | 1,5 | 0,05 | 0,015 |
| DORIS      | 400    | 30              | 5   | 0,15 | 0,04  |
| «Сибирь-I» | 100    | 50              | 5   | 0,3  | 0,07  |

Таким образом, в случае падения на кристалл СИ интенсивность параметрического рассеяния может возрасти более чем на порядок. Использование этого обстоятельства может оказаться весьма существенным при исследовании спектров ПР кристаллов малого размера, поскольку согласно (3.7) интенсивность спонтанного ПР пропорциональна длине кристалла.

Тот факт, что яркость СИ может быть с высокой точностью рассчитана, а также большая яркость СИ дают возможность проведения точной количественной проверки абсолютного метода измерения яркости. К настоящему времени строгая количественная проверка абсолютного метода не производилась, что связано с практической невозможностью точного расчета яркости обычных источников света.

Высокая яркость СИ может быть использована для изучения тонкой частотно-угловой структуры, возникающей при измерении яркости с помощью абсолютного метода вследствие взаимной интерференции участвующих в параметрическом рассеянии волн. Характерное значение тонкой частотной структуры составляет  $0,3 \text{ см}^{-1}$ . Так как в

эксперименте [77] разрешение составляло примерно  $50 \text{ см}^{-1}$  за счет того, что при измерении яркости СИ сигнал увеличивался на два—три порядка, на столько же, при сохранении той же чувствительности, может быть сужена приемная полоса, и, следовательно, тонкая частотная структура может быть легко обнаружена при использовании уже существующей экспериментальной аппаратуры. Вследствие того что эффективный угловой размер источника СИ составляет обычно  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  рад, а ширина синхронизма ПР обычно порядка  $3 \cdot 10^{-4}$  рад, легко может быть исследована тонкая угловая структура ( $\sim 10^{-4}$  рад) абсолютного метода.

В настоящее время эталоном яркости в ВУФ-области является система, основанная на сравнении яркости СИ в видимом диапазоне с яркостью эталонного источника и экстраполяции в ВУФ-диапазон с использованием формулы (3.10). Эталоном в видимом диапазоне является ленточная лампа, которая в свою очередь градуируется по эталону абсолютно черного тела. Градуировка яркости СИ с помощью абсолютного метода позволяет увеличить точность эталона яркости в ВУФ-диапазоне, во-первых, за счет исключения сравнения с промежуточным эталоном (ленточной лампой) и, во-вторых, поскольку точность измерения яркости с помощью абсолютного метода может превышать точность измерений с помощью эталона абсолютно черного тела.

В заключение рассмотрим еще одну возможность, которую предоставляет измерение яркости СИ абсолютным методом. Поскольку СИ может быть точно рассчитано и с помощью абсолютного метода точно измерено, сравнение расчета с измерением позволяет определить некоторую комбинацию констант. Так как происходит сравнение двух безразмерных чисел (числа электронов на орбите и числа фотонов в моде), то комбинация констант является безраз-

мерной величиной. Оказывается, что указанным способом может быть определена известная безразмерная константа  $a=e^2/hc$  ( $a=137^{-1}$  – постоянная тонкой структуры), причем может быть предложена процедура измерений, не использующая эталонов.

Пусть на достаточно большом расстоянии  $L$  от точки излучения расположена диафрагма диаметром  $d$ . Предположим, выполняется условие

$$d \ll \lambda L/x, \quad (3.11)$$

где  $x$ —эффективный поперечный размер излучающей области;  $\lambda$ —длина волны, на которой происходит измерение. В этом случае согласно теореме Ван-Циттерта—Цернике поле на диафрагме можно считать когерентным и характер распространения излучения за диафрагмой определяется дифракцией на ней. В дальней зоне ( $l \gg d^2/\lambda$ ) имеет место дифракция Фраунгофера, и расходимость излучения составляет  $\sim \lambda/d$ . Очевидно, падающую на диафрагму волну можно считать плоской, если ее расходимость много меньше  $\lambda/d$ . Последнее условие при  $x \geq d$  совпадает с условием (3.11).

Таким образом, угловое распределение поля в дальней зоне описывается дифракцией Фраунгофера, а полученная интенсивность пропорциональна интенсивности СИ на диафрагме. Следовательно, характеристики продифрагировавшего СИ на диафрагме не зависят от распределения плотности тока по сечению пучка электронов. В направлении главного максимума яркость в дальней зоне равна

$$B = \frac{\pi}{4} I(L) \frac{d^2}{\lambda^2}, \quad (3.12)$$

где  $I(L)$  —интенсивность СИ на диафрагме.

При измерении яркости с помощью абсолютного метода яркость излучения (в обычных единицах) равна [73]

$$B = hc^2 / \lambda^5 \left( \frac{N_{cb}}{N_c} - 1 \right). \quad (3.13)$$

Считая, что измерение яркости производится в дальней зоне за диафрагмой, в плоскости орбиты ( $\varphi=0$ ) и для излучения, поляризованного в этой плоскости, из [75, 76] получаем выражение для  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{2}{\pi} \frac{(N_{cb} / N_c - 1)}{N} \left( \frac{d}{L} \right)^{-2} \frac{\lambda}{\lambda_c} \mathcal{K}_{2/3}^{-2} \left( \frac{\lambda_c}{2\lambda} \right). \quad (3.14)$$

Полученное выражение зависит от безразмерных параметров  $\lambda_c/\lambda$  и  $\gamma$ , для определения которых достаточно проведения только относительных измерений. Укажем один из возможных способов.

Степень поляризации СИ однозначно и известным образом зависит от отношения  $\lambda_c/\lambda$ . Степень поляризации СИ может быть определена как традиционным способом, так и с помощью абсолютного метода. В последнем случае для ее определения достаточно проведения всего двух измерений при взаимно перпендикулярных ориентациях нелинейного кристалла, в котором происходит параметрическое рассеяние, при условии, что угловая расходимость излучения меньше ширины синхронизма. Определив по известным соотношениям из степени поляризации отношение  $\lambda_c/\lambda$ , можно определить  $\gamma$ , измерив отношение яркости в плоскости орбиты ( $\varphi=0$ ) и вне ее ( $\varphi \neq 0$ ), а затем— воспользовавшись формулой (3.10).

Измерение других параметров, входящих в выражение для  $\alpha$ , также не требует использования эталонов. Определение отношения  $d/L$  эквивалентно измерению угла.  $N_{cb}$ ,  $N_c$  и  $N$  могут быть определены как числа отсчетов.

Таким образом, отношение  $\alpha=e^2/hc$  может быть определено путем проведения только относительных измерений. Подчеркнем, что для его определения не используются

численные значения никаких констант и эталонов. Не нужно также знать конкретные значения длины волны, на которой производятся измерения, радиуса орбиты и энергии электронов, т. е. всех параметров, которыми согласно (3.10) определяется интенсивность СИ.

При использовании существующей аппаратуры погрешность определения  $\alpha$  с помощью только относительных измерений, по-видимому, не может быть меньше  $10^{-2}$ – $10^{-3}$ . Однако эта погрешность определяется в основном степенью совершенства аппаратуры (квантовые и другие поправки к формуле (3.8) весьма малы и могут быть учтены [82]). Поэтому точность определения не ограничена систематической погрешностью, связанной с неточностью определения какой-то константы или эталона. Если не задаваться целью определить  $\alpha$  с помощью измерения яркости СИ путем только относительных измерений, то погрешность ее определения может составить  $10^{-4}$ . К настоящему времени  $\alpha$  с наименьшей погрешностью ( $10^{-5}$ – $10^{-6}$ ) определена по измерениям тонкого и сверхтонкого расщепления.

### **3.3. Микролитография**

Наряду с многочисленными применениями СИ в научных исследованиях есть ряд работ, имеющих важное прикладное значение, в частности применение СИ в микролитографии. Около десяти лет назад американская фирма IBM провела ряд исследований, показавших большие преимущества применения СИ в микролитографии для получения элементов микросхем.

Метод литографии применяется при производстве элементов современных полупроводниковых приборов (интегральные схемы, микропроцессоры и др.) и заключается в том, что со специально приготовленной маски на подложку переносится отображение. До последнего времени в литографии для воспроизведения масок использовались



электронные пучки или лазеры — оба этих метода не позволяют получить разрешение: лучше, чем 2 мкм. Использование рентгеновского излучения позволяет повысить разрешение в сотни раз, но при имеющихся мощностях рентгеновских источников экспозиции для получения одного отображения достигают нескольких часов. Элемент микросхемы представляет собой монокристалл кремния, на который нанесен сначала слой металла (золота), а на него — светочувствительный слой (фоторезист). Эта «вафля» через маску, находящуюся на расстоянии 2–5 мкм, освещается СИ и после облучения обрабатывается. Интегральная схема представляет собой соединения нескольких десятков таких обработанных слоев (рис. 3.7).

Синхротронное излучение намного превосходит по интенсивности существующие источники рентгеновского излучения и обладает практически коллимированным пучком. Это позволяет повысить разрешение отображений до сотых долей микрометра при экспозиции несколько секунд. Причем с одной маски, как показали исследования фирмы ИВМ, можно получить десятки тысяч отображений. Это связано с меньшими лучевыми нагрузками на маску.

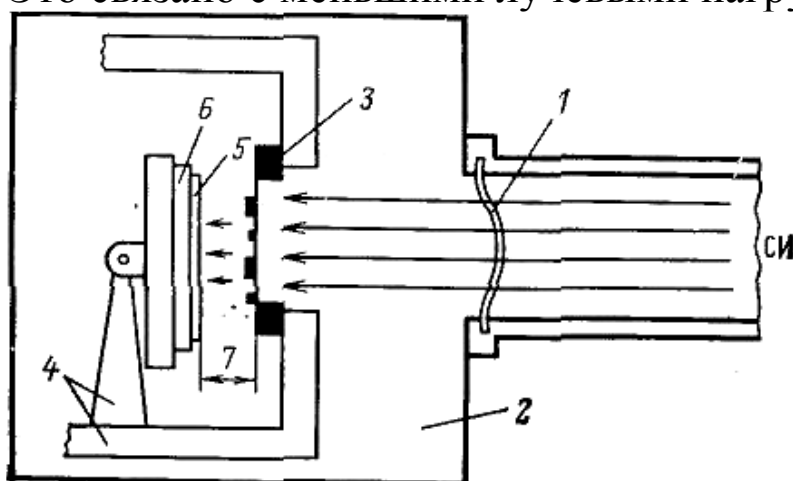


Рис. 3.7. Схема установки для рентгеновской микролитографии с использованием СИ:

1 — окно, прозрачное для СИ в области 0,2—2 нм; 2—камера для экспонирования; 3—маска; 4— юстировочный столик; 5— фоторезист; 6— кристалл кремния; 7— расстояние от маски до фоторезиста

Маска производится обычно на электронном микроскопе с фокусировкой пучка в пятно около 10 нм. На конференции

по физике вакуумного ультрафиолетового излучения ВУФ-5 (1977 г., Монпелье, Франция) было предложено использовать СИ для создания сканирующей рентгеновской системы, которая позволила бы повысить разрешение и при производстве самих масок для рентгеновской литографии.

Исследования возможностей использования СИ для литографии проведены в основном фирмой IBM на европейских машинах (накопитель АСО – во Франции, синхротрон DESY – в ФРГ). Результаты этих исследований показали, что для получения максимального контраста лучше использовать источник в низкоэнергетической рентгеновской области, для этого подходят, например, накопители электронов на 600—700 МэВ. В Западном Берлине построен накопитель электронов на 800 МэВ (BESSY), имеющий оптимальную энергию для рентгеновской литографии, на такую же энергию строится источник СИ в КНР.

Использование уникальных свойств СИ (острая направленность, высокая интенсивность в рентгеновской области) позволяет значительно улучшить качество элементов микросхем, увеличив в сотни раз разрешение отображений и повысив их контрастность. Это дает возможность получать качественно новые элементы для микроэлектроники (повышение плотности элементов на единицу площади, улучшение временных характеристик и пр.). Уменьшение экспозиций позволит в тысячи раз повысить производительность технологических линий микросхем. На одном накопителе могут быть созданы десятки каналов СИ, каждый из которых можно использовать для этих линий. Этим производительность источника повышается еще на порядок.

## **Заключение**

Наше поколение явилось свидетелем того, как явление, некогда вредное, затруднявшее создание новых высоко-

энергетических ускорителей электронов, сегодня превратилось в один из основных инструментов исследования взаимодействия излучения с веществом.

История применения СИ началась сравнительно недавно (1960—1970 гг.), когда первые исследования, проведенные с помощью СИ, только обозначили путь к его широкому использованию. В следующее десятилетие (1970—1980 гг.) исследования расширяются, разрабатываются проекты специализированных источников СИ и ондуляторов. На заре исследований строительство источников СИ показалось бы невероятным, ибо с точки зрения разработки ускорителей и накопителей электронов СИ всегда представлялось большой помехой. Период 1980—1986 гг. отмечен уже созданием широкой сети специализированных источников СИ и развернутым применением этого замечательного типа излучения в самых различных направлениях научных исследований. Что же нас ожидает на этом пути в ближайшем будущем?

Остановимся кратко на перспективах развития техники источников СИ и ОИ. В настоящее время [10—15] во многих странах мира (в СССР, США, ФРГ, Франции, Италии, Японии, Великобритании, КНР, Швеции, Индии, Бразилии, а также на Тайване и в Зап. Берлине) создано (или создается) большое число специализированных источников СИ в области видимого света, вакуумного ультрафиолетового и рентгеновского излучений. Эти источники имеют дополнительные устройства в целях наиболее эффективного использования излучения, испускаемого релятивистскими электронами: виглеры, ондуляторы, лазеры на свободных электронах (ЛСЭ), однопроходные ЛСЭ, оптические клистроны. Все это открыло необычайно широкие возможности для проведения экспериментов во многих областях современной науки, а также обозначило новые

пути в развитии техники (микролитография, рентгеновская топография, элементный анализ и др.).

Одно из наиболее перспективных направлений развития техники источников излучения, рождаемого релятивистскими частицами, является создание сверхъярких и сверхжестких источников СИ и ОИ с рекордными параметрами, а также расширение сферы их применения.

В связи с этим кратко остановимся на проблеме яркости источников релятивистского излучения электронов. Новые возможности повышения яркости источников связаны с достижениями в создании накопительных колец, характеризующихся малым эмиттансом и имеющих малый угол испускания излучения. Яркость источника — характеристика, связанная с эмиттансом, — определяется числом фотонов, испускаемых в секунду с единицы площади протяженного источника в единичный телесный угол. Яркость, как это следует из ее определения, является весьма анизотропной величиной, и ее значение сильно возрастает с уменьшением конуса излучения.

Как мы уже отмечали, угловое распределение мощности излучения, испускаемого электроном при прохождении им поворотного магнита, сосредоточено в области угла  $\theta \sim \gamma^{-1}$ . То же наблюдается и в случае малопериодного ондулятора и виглера, характеризующихся некогерентной суперпозицией мгновенно возникающих полей излучения. Однако положение резко изменяется в случае многопериодных ондуляторов, которым присуща сильная концентрация мощности излучения в узком конусе с угловым раствором  $\theta \sim (\gamma\sqrt{N})^{-1}$ ,  $N \gg 1$ , являющаяся следствием когерентной интерференции излучения.

Малый эмиттанс создает особые условия для повышения яркости источника. И если сравнить по яркости синхротронное излучение, излучение из виглера, излучение из многопериодного когерентного ондулятора, пре-

имущества последнего будут очевидны. Резкое сужение конуса излучения в ондуляторе с большим числом периодов обеспечивает высокую яркость.

Заметим, что малый эмиттанс обеспечивается в современной технике с помощью новейших накопительных колец с сильной фокусировкой пучков электронов в комбинации с системами постоянных магнитов многопериодных ондуляторов. В качестве количественной характеристики эмиттанса принимается соотношение  $E = \pi \sigma \theta$ , где  $\sigma$  — гауссов размер пучка в метрах и  $\theta$  — угол излучения в радианах. Эмиттанс определяется отдельно для горизонтального и вертикального направлений. В частности, современный источник излучения на 1 ГэВ обладает вертикальным эмиттансом  $7 \cdot 10^{-10}$  п·м·рад и горизонтальным  $7 \cdot 10^{-9}$  п·м·рад, что открывает возможность применения когерентного излучения в широкой области спектра.

Пространственно-когерентное излучение, в особенности в области вакуумного ультрафиолетового и рентгеновского диапазонов, сильно расширяет область применимости ОИ в физическом эксперименте. В частности, открывается уникальная возможность применения когерентного ОИ, например, в рентгеновской голографии [84].

Решение задачи получения источников когерентного ОИ большой яркости и большой мощности может быть основано на создании специального канала в накопительном кольце с размещением в нем ондулятора большой длины. Электроны при этом проходят сквозь многопериодный ондулятор и возвращаются в накопительное кольцо («байпас»). Проектируемый сейчас в США [84] источник нового типа ALS имеет ондулятор длиной 20 м с числом периодов  $N=855$  (рис. 4.1.). В дальнейшем предполагается увеличить длину такого ондулятора до 45 м и число периодов до 1500. Самоусиление излучения за счет взаимодействия электронов со спонтанным шумом приводит к большому

коэффициенту усиления за счет когерентного излучения сгустка электронов [84].

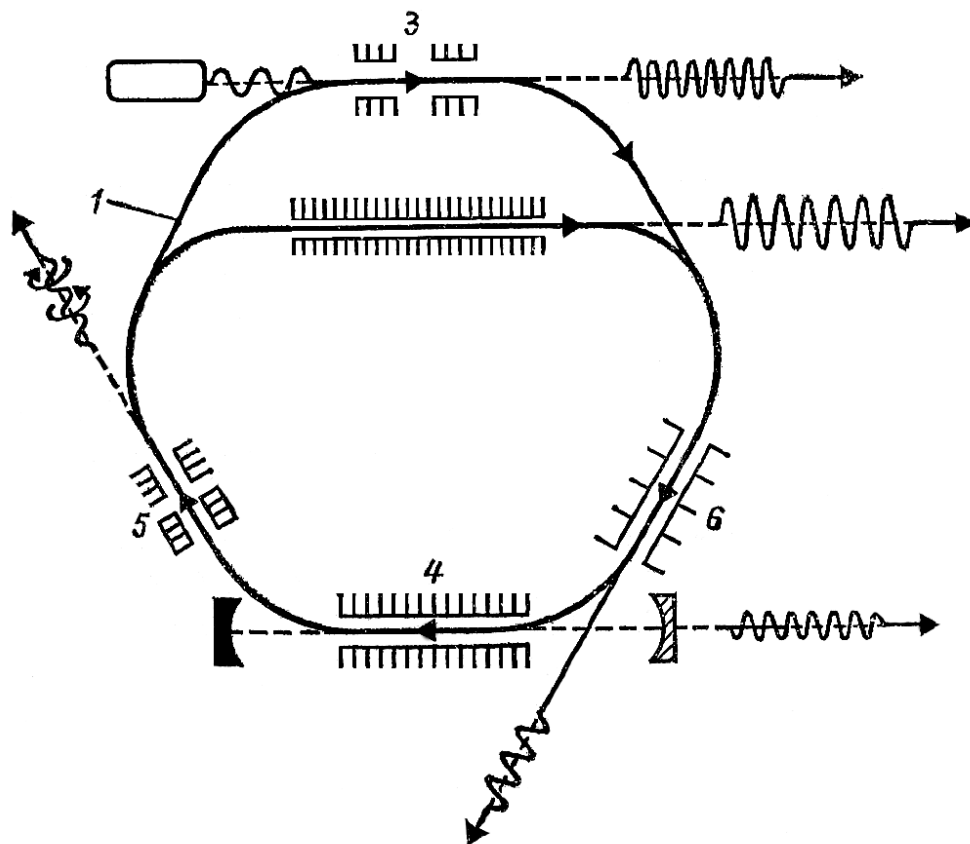


Рис. 4.1. Схема источника излучения ALS:

1 – накопительное кольцо, 2 – ЛСЭ – «сильный источник» (система «байпас»), 3 – поперечный оптический клистрон, 4 – ЛСЭ с оптическим резонатором, 5 – перестраиваемый поляризатор (два скрещенных ондулятора), 6 – ондулятор.

В перспективе дальнейшего развития техники источников СИ и ОИ большое внимание уделяется задаче получения излучения с заданной поляризацией и управления ею — получения продольной и круговой поляризаций, а также их взаимному преобразованию. Возможность решения подобной задачи связана с применением спиральных ондуляторов или систем скрещенных плоских ондуляторов. В такой системе можно регулировать фазу волны излучения с двух ондуляторов при помощи специальных линз и изменения длины прохода луча. По этой схеме можно создать любую поляризацию, а также преобразовать один тип поляризации в другой. Поляризация излучения

имеет большое значение: применение поляризованных пучков света открывает новые возможности получения дополнительной информации о структуре молекул, сложных биологических систем и т. п. Именно применение источников излучения ультрарелятивистских электронов нового поколения позволит проводить эксперименты на качественно ином уровне. Источники нового поколения будут использовать излучение преимущественно из встроенных устройств. В проекте источника ALS излучение из встроенных устройств по спектральной интенсивности на несколько порядков превосходит синхротронное излучение из поворотных магнитов, т. е. именно то излучение, которое мы в основном используем в настоящее время. В источнике ALS предполагается использовать целый ряд встроенных устройств — это, прежде всего, многопериодный ондулятор, ондуляторы разного типа (линейный, скрещенный линейный, спиральный), оптический клистрон. В этом источнике нового поколения используется не собственно синхротронное излучение в традиционном понимании, т. е. излучение из поворотных магнитов ускорителя или накопителя, а мощное излучение из встроенных устройств (ЛСЭ, ондуляторы, виглеры и др.), в том числе и когерентное. Источник ALS — мощный источник когерентного излучения в области 5—10 нм. Наряду с проектом ALS известны аналогичные планы Станфордской лаборатории СИ и Национального источника синхротронного света NSLS (Брукхэйвен, США). Все новые проекты специализированных источников СИ — например, Европейского центра СИ в Гренобле (Франция) или Центра по применению СИ CARS в Триесте (Италия) — предусматривают преимущественное использование излучения из встроенных устройств и являются тем самым проектами машин нового четвертого поколения (1—синхротроны, 2—накопители, 3—специализированные источники, 4—новые

источники со встроенными устройствами) . Вместе с тем следует отметить, что имеющиеся возможности использования существующих источников СИ далеко еще не исчерпаны. Эффективность использования источников СИ, например, у нас в стране, может быть увеличена, по крайней мере, на порядок. Резервы заключены в создании новых каналов СИ и установок на имеющихся источниках, в более полном использовании машинного времени, в лучшем оснащении экспериментов и их автоматизации. Разумеется, нужно строить и новые специализированные источники, и особенно источники нового поколения.

Большие резервы заключены также в привлечении специалистов из разных областей современной науки, в подготовке квалифицированных научных кадров, владеющих техникой эксперимента с СИ, в организации специализаций по СИ в университетах и институтах. Синхротронное излучение — это инструмент будущего. И это будущее в какой-то мере уже наступило.



## ПРИЛОЖЕНИЯ

**Таблица 1. Численные значения функций Макдональда**

| x   | f <sub>1</sub> | f <sub>2</sub> | f <sub>3</sub> | x   | f <sub>1</sub> | f <sub>2</sub> | f <sub>3</sub> |
|---|----------------|----------------|----------------|---|----------------|----------------|----------------|
| 0.1   | 28.9983        | 47.5296        | 13.2407        | 2.1   | 10.3033        | 11.0058        | 8.78959        |
| 0.2   | 19.7934        | 28.0179        | 10.8665        | 2.2   | 9,11824        | 9,71501        | 7,81980        |
| 0.3   | 15,0911        | 19,8662        | 9,14220        | 2.3   | 8,07717        | 8,58544        | 6,96114        |
| 0.4   | 12,0576        | 15,1713        | 7,79418        | 2.4   | 7,16123        | 7,59515        | 6,20020        |
| 0.5   | 9,89031        | 12,0593        | 6,70223        | 2.5   | 6,35425        | 6,72553        | 5,52527        |
| 0.6   | 8,25094        | 9,82830        | 5,79868        | 2.6   | 5,64240        | 5,96073        | 4,92618        |
| 0.7   | 6,96530        | 8,14784        | 5,04032        | 2.7   | 5,01374        | 5,28720        | 4,39402        |
| 0.8   | 5,93180        | 6,83871        | 4,39726        | 2.8   | 4,45798        | 4,69330        | 3,92100        |
| 0.9   | 5,08597        | 5,79388        | 3,84773        | 2.9   | 3,96617        | 4,16902        | 3,50029        |
| 1.0   | 4,38431        | 4,94475        | 3,37527        | 3.0   | 3,53059        | 3,70571        | 3,12589        |
| 1.1   | 3,79609        | 4,24496        | 2,96709        | 3.1   | 3,14448        | 3,29588        | 2,79252        |
| 1.2   | 3,29881        | 3,66182        | 2,61303        | 3.2   | 2,80196        | 2,93304        | 2,49554        |
| 1.3   | 2,87554        | 3,17153        | 2,30487        | 3.3   | 2,49790        | 2,61152        | 2,23085        |
| 1.4   | 2,51321        | 2,75628        | 2,03589        | 3.4   | 2,22779        | 2,32641        | 1,99483        |
| 1.5   | 2,20158        | 2,40240        | 1,80054        | 3.5   | 1,98771        | 2,07339        | 1,78429        |
| 1.6   | 1,93245        | 2,09928        | 1,59416        | 3.6   | 1,77418        | 1,84871        | 1,59641        |
| 1.7   | 1,69922        | 1,83847        | 1,41285        | 3.7   | 1,58416        | 1,64906        | 1,42867        |
| 1.8   | 1,49649        | 1,61322        | 1,25330        | 3.8   | 1,41498        | 1,47155        | 1,27888        |
| 1.9   | 1,31980        | 1,41803        | 1,11269        | 3.9   | 1,26429        | 1,31363        | 1,14506        |
| 2.0   | 1,16545        | 1,24839        | 0,98860        | 4.0   | 1,12999        | 1,17308        | 1,02548        |
| $f_1=10K_{1/3}(x)$<br>$f_2=10K_{2/3}(x)$<br>$f_3 = 10 \int_x^{\infty} K_{1/3}(y)dy$<br>$f_3(0)=18,1380$ |                |                |                | $f_1=100K_{1/3}(x)$<br>$f_2=100 K_{2/3}(x)$<br>$f_3 = 100 \int_x^{\infty} K_{1/3}(y)dy$ |                |                |                |

Таблица 2. Значения функции  $\eta(Y)$ ,  $Y=\lambda_c/\lambda=\varepsilon/\varepsilon_c$

| Y    | Y <sup>-1</sup> | $\eta$     | Y   | Y <sup>-1</sup> | $\eta$      |
|------|-----------------|------------|-----|-----------------|-------------|
| 10-5 | 105             | 4,269 (—2) | 2,6 | 0,3846          | 0,1818      |
| 10-4 | 104             | 9,959 (—2) | 2,8 | 0,3571          | 0,1530      |
| 10-3 | 103             | 0,2131     | 3,0 | 0,3333          | 0,1286      |
| 0,01 | 100             | 0,4450     | 3,2 | 0,3125          | 0,1079      |
| 0,05 | 20              | 0,7016     | 3,4 | 0,2941          | 9,037 (—2)  |
| 0,1  | 10              | 0,8182     | 3,6 | 0,2778          | 7,564 (—2)  |
| 0,2  | 5               | 0,9034     | 3,8 | 0,2632          | 6,324 (—2)  |
| 0,3  | 3,333           | 0,9177     | 4,0 | 0,25            | 5,283 (—2)  |
| 0,4  | 2,5             | 0,9019     | 4,2 | 0,2381          | 4,409 (—2)  |
| 0,5  | 2,0             | 0,8708     | 4,4 | 0,2273          | 3,677 (—2)  |
| 0,6  | 1,667           | 0,8315     | 4,6 | 0,2174          | 3,065 (—2)  |
| 0,7  | 1,429           | 0,7879     | 4,8 | 0,2083          | 2,553(—2)   |
| 0,8  | 1,25            | 0,7424     | 5,0 | 0,2             | 2,125(—2)   |
| 0,9  | 1,111           | 0,6966     | 5,5 | 0,1818          | 1,340 (—2)  |
| 1,0  | 1,0             | 0,6514     | 6,0 | 0,1667          | 8,426(—3)   |
| 1,1  | 3,909           | 0,6075     | 6,5 | 0,1539          | 5,285(—3)   |
| 1,2  | 0,833           | 0,5653     | 7,0 | 0,1429          | 3,308(—3)   |
| 1,3  | 0,769           | 0,5250     | 7,5 | 0,1333          | 2,066(—3)   |
| 1,4  | 0,7143          | 0,4967     | 8,0 | 0,125           | 1,288(—3)   |
| 1,5  | 0,6667          | 0,4506     | 8,5 | 0,1177          | 8,023(—4)   |
| 1,6  | 0,625           | 0,4167     | 9,0 | 0,1111          | 4,989 (—4)  |
| 1,7  | 0,5882          | 0,3849     | 9,5 | 0,1053          | 3,099 (—4)  |
| 1,8  | 0,5556          | 0,3552     | 10  | 0,1             | 1,922 (—4)  |
| 1,9  | 0,5263          | 0,3274     | 20  | 0,05            | 1,197 (—8)  |
| 2,0  | 0,5             | 0,3016     | 30  | 0,0333          | 6,581 (—13) |
| 2,2  | 0,4545          | 0,2554     | 40  | 0,025           | 3,430 (—17) |
| 2,4  | 0,4167          | 0,2158     | 50  | 0,02            | 1,735 (—21) |

Таблица 3. Значения функции  $\nu(Y)$ ,  $Y=\lambda_c/\lambda=\varepsilon/\varepsilon_c$

| Y   | Y-1   | $\nu$ | Y   | Y-1   | $\nu$ |
|-----|-------|-------|-----|-------|-------|
| 0,1 | 10    | 2,888 | 1,8 | 0,556 | 0,721 |
| 0,2 | 5,0   | 2,175 | 2,0 | 0,5   | 0,679 |
| 0,3 | 3,333 | 1,820 | 3,0 | 0,33  | 0,539 |
| 0,4 | 2,5   | 1,593 | 4,0 | 0,25  | 0,458 |
| 0,5 | 2,0   | 1,431 | 5,0 | 0,2   | 0,405 |
| 0,6 | 1,667 | 1,307 | 7,5 | 0,133 | 0,324 |
| 0,7 | 1,429 | 1,208 | 10  | 0,1   | 0,277 |
| 0,8 | 1,25  | 1,127 | 15  | 1,067 | 0,224 |
| 0,9 | 1,11  | 1,058 | 20  | 0,01  | 0,192 |
| 1,0 | 1,0   | 0,999 | 30  | 0,033 | 0,156 |
| 1,2 | 0,833 | 0,905 | 40  | 0,025 | 0,135 |
| 1,4 | 0,714 | 0,830 | 50  | 0,02  | 0,120 |
| 1,6 | 0,625 | 0,771 |     |       |       |

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Тернов И. М., Михайлин В. В.** Синхротронное излучение. Теория и эксперимент. М.: Энергоатомиздат, 1986.
2. **Тернов И. М., Михайлин В. В., Халилов В. Р.** Синхротронное излучение и его применения. Изд. 2-е. М.: Изд-во МГУ, 1985.
3. **Алферов Д. Ф., Беловинцев К. А., Келдыш Л. В и др.**—Труды ФИАН, 1975, т. 80, с. 125—139.
4. **Алферов Д. Ф., Башмаков Ю. А., Михайлин В. В. и др.**—Доклады АН СССР, 1981, т. 256, с. 574—577.
5. **Куликов О. Ф.**—Труды ФИАН, 1975, т. 80, с. 4—99.
6. **Синхротронное излучение в исследовании твердых тел/Пер. с англ. и нем.** Под ред. А. А. Соколова. М.: Мир, 1970.
7. **Кулипанов Г. Н., Скринский А. Н.**—Использование синхротронного излучения: состояние и перспективы.—Успехи физ. наук, 1977, т. 122, с. 369—418.
8. **Синхротронное излучение, свойства и применения.** Под ред. К. Кунца; пер. с англ. М.: Мир, 1981.
9. **Якименко М. Н.** Мощные источники ультрафиолетового и рентгеновского излучения.—Успехи физ. наук, 1974, т. 144, с. 55—66.
10. **Роув Э., Уивер Дж.** Использование синхротронного излучения.—Там же, 1978, т. 120, с. 269—286.
11. **Synchrotron Radiation Research.** Ed. H. Winick and S. Doniach. N.-Y.—London: Plenum Press, 1980.
12. **Handbook of Synchrotron Radiation.** Ed. E. E. Koch, Amsterdam. Vol. 1A and 1B. N.-Y., Oxford: North Holland Publishing Company, 1983.
13. **Всесоюзное совещание по использованию синхротронного излучения (доклады).** Новосибирск: Изд. ИЯФ СО АН СССР, 1982.
14. **Анашин В. В., Барышев В. Б., Винокуров Н. А. и др.**—В кн.: Всесоюзное совещание по использованию синхротронного излучения (доклады). Новосибирск: Изд. ИЯФ СО АН СССР, 1982, с. 3—37.
15. **Рыбаков Б. В.**—Там же, с. 42—47.
16. **Михайлин В. В., Нагулин Ю. С., Павлычева Н. К. и др.**—Прикладная спектроскопия, 1977, т. 27, с. 160—163.
17. **Куликов О. Ф., Михайлин В. В.**—В кн.: XVII Всесоюзный съезд по спектроскопии (тезисы докладов). Минск: Изд-во БГУ, 1971, с. 112—113.
18. **Михайлин В. В., Петухов В. А., Якименко М. Н. и др.**—В кн.:

- Труды III Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Т. 1. М.: Наука, 1973, с. 34—38.
19. **Мелешкин Б. Н., Михайлин В. В., Орановский В. Е. и др.**— Труды ФИАН, 1975, т. 80, с. 140—173.
  20. **Александров Ю. М., Колобанов В. Н. и др.**—Препринт ФИАН-164,. 1979.
  21. **Нагулин Ю. С. и др.**—Оптико-механическая промышленность, 1969, № 9, с. 35—38.
  22. **Activity report of SRL.** The University Tokyo, 1983.
  23. **220. Бельский А. Н., Колобанов В. Н., Михайлин В. В. и др.**—Препринт физ. фак-та МГУ, 1985, № 28.
  24. **Schwentner N. e. a.**— In: Vacuum Ultraviolet Radiation Physics. Hamburg: Pergamon, 1974, p. 792—794.
  25. **Иванов С. Н., Михайлин В. В., Михеева М. Н. и др.** — В кн.: Тезисы докладов ВУФ-86. Рига. Изд-во Латв. ГУ, 1986, с. 167-168.
  26. **Ашкрофт Н., Мермин Н.** Физика твердого тела/Пер, с англ. М.: Мир, 1979, т. 1, 2.
  27. **Александров Ю. М. и др.** Труды ИФ АН ЭССР, 1982, т. 53, с. 31—48.
  28. **Michailin V., Koch E. E., Skibowski M.**— In: Vacuum Ultraviolet Radiation Physics. Hamburg: Pergamon, 1974, p. 401—404.
  29. **Михайлин В. В.**— Изв. АН СССР. Сер. физ. 1973, т. 37, с.444-447.
  30. **Mikhailin V.** — In: Luminescence of Crystals, Molecules and Solutions. N. Y.: Plenum Press, 1973, p. 269—274.
  31. **Ильмас Э. Р., Лущик Ч. Б.** —Труды ИФ АН ЭССР, 1966, т. 34, с. 5-29.
  32. **Иванов С. Н., Ильмас Э. Р., Лущик Ч. Б. и др.**— Физика твердого тела, 1973, т. 15, с. 1574—1578.
  33. **Гурвич А. М., Михайлин В. В., Мелешкин Б. Н. и др.**—Журн. прикл. спектроскопии, 1975, т. 23, с. 158—160.
  34. **Зинин Э. И.**—Препринт ИЯФ СО АН СССР, № 82—34, 1980.
  35. **Бельский А. Н., Зинин Э. И., Кравченко А. И. и др.**—В кн.: Всесоюзное совещание по использованию СИ (доклады). Новосибирск: Изд. ИЯФ СО АН СССР, 1982, с. 293—297.
  36. **Вавилов В. С.**—Успехи физ. наук, 1961, т. 75, с. 263—276.
  37. **Васильев А. Н., Колобанов В. Н., Куусманн И. Л. и др.**— Физика твердого тела, 1985, т. 27, с. 2696—2702.
  38. **Кожевников А. В., Колобанов В. Н., Михайлин В. В. и др.**— Письма в ЖТФ, 1984, т. 10, с. 677—680.
  39. **Kuusmann I., Bohmer W., Zimmerer G.**— In: Abstracts of Intern. Conf. Defects in Insulating Crystals, Riga, 1981, p. 427—

40. **Acherman Ch. e. a.**—Phys. Stat. Sol., 1976, vol. B74, 579-587.
41. **Эланго М. А. и др.**—Изв. АН СССР. Сер. физ., 1977, т. 41, с. 1314—1320.
42. **Васильев А. Н., Михайлин В. В.**— В кн.: Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по физике ВУФ-излучения. М.: Изд-во МГУ, 1982, с. 146.
43. **Васильев А. Н., Михайлин В. В.**— В кн.: Труды XXVII Всесоюзного совещания по люминесценции. Рига, 1980, с. 151.
44. **Васильев А. Н., Михайлин В. В., Овчинникова И. В.**—Изв. АН СССР. Сер. физ., 1985, т. 49, с. 2044—2048.
45. **Жураковский А. П., Эланго М. А.**— В кн.: Тезисы докладов V Всесоюзной конференции по физике ВУФ-излучения. Л.: Изд-во ЛГУ, 1978.
46. **Алексеев В. И., Беловинцев К. А., Иванов С. Н. и др.**— Препринт ФИАН-3, 1982.
47. **Gurvich A. M. e. a.**—Phys. Stat. Sol., 1983, vol. 77, p. 375—380.
48. **Gurvich A. M. e. a.**—J. Luminescence, 1977, vol. 15, p. 187—199.
49. **Михайлин В. В., Орановский В. Е., Пачесова С. И. и др.**— Труды ФИАН, 1977, т. 97, с. 41—62.
50. **Michailin V., Oranovski V., Pacesova S. e. a.**—Phys. Stat. Sol., 1973, vol. B55, p. K51.
51. **Александров Ю. М., Колобанов В. Н., Михайлин В. В. и др.**— Письма в ЖТФ, 1981, т. 7, с. 343—346.
52. **Khokhlov R. e. a.**—Nucl. Instrum. and Meth., 1978, vol. 152, p. 265—269.
53. **Девяткова Л. И., Лозовский П. М., Михайлин В. В. и др.**— Письма в ЖЭТФ, 1978, т. 27, с. 609—611.
54. **Михайлин В. В., Чернов С. П., Шепелев А. В.**—Квантовая электроника. 1978, т. 5, с. 1759—1766.
55. **Михайлин В. В., Чернов С. П., Шепелев А. В.**—Доклады АН СССР, 1977, т. 237, с. 555—557.
56. **Девяткова Л. И., Лозовский П. М., Михайлин В. В. и др.**— Успехи физ. наук, 1978, т. 126, с. 696—698.
57. **Лозовский П. М., Михайлин В. В., Хохлов Р. В. и др.**— Письма в ЖТФ, 1976, т. 2, с. 587-591.
58. **Лозовский П. М., Михайлин В. В., Плачев А. А. и др.**—Изв. АН СССР. Сер. физ., 1976, т. 40, с. 9—13.
59. **Иванов С. Н., Кулипанов Г. Н., Лучник И. Н. и др.**—Там же, 1977, т. 41, с. 1326—1329.
60. **Власенко А. А., Девяткова Л. А., Иванова О. Н. и др.**— Доклады АН СССР, 1985, т. 282, № 3, с. 565—568.

61. **Зинин Э. И., Кравченко А. И., Михайлин В. В. и др.**—Журн. прикл. спектроскопии, 1984, т. 40, с. 333—335.
62. **Электронная и ионная спектроскопия твердых тел.** Под. ред. Л. Фирмэнса, Дж. Вэнника, В. Декейсер: пер. с англ. М.: Мир, 1981.
63. **Адамчук В. К., Федосеенко С. И.** — В кн.: СИ-82 (см. [232]), с. 462—466.
64. **Агеев А. Л., Бабанов Ю. А., Блау В. и др.**—EXAFS-спектроскопия с использованием СИ накопителя ВЭПП-3. Препринт ИЯФ СО АН СССР, № 83—25. Новосибирск, 1983, с. 1-53.
65. **EXAFS-спектроскопия: теоретические аспекты, экспериментальная техника, применения (библиографический указатель).** Новосибирск: Изд-во ИЯФ АН СССР, 1984.
66. **263. Sayers D. E., Stern E. A., Lytle F. W.**—Adv. X-ray Anal., 1970, vol. 13,
67. **Sayers D. E., Stern E. A., Lytle F. W.**-Phys. Rev. Lett., 1971, vol. 27,
68. **Kincaid B. M., Eisenberger P.**—Ibid., 1975, vol. 34, p. 1361—1364.
69. **EXAFS and Near Edge Structure.** Proc. of Intern. Conf. (Frascati, 1982). Ed. A. Bianconi, Incoccia L., Stiptick S. Berlin: Springer, 1983.
70. **Lee P. A., Pendry J. B.**—Phys. Rev., 1975, vol. B11, p. 2795—2805.
71. **Ashley C., Doniach S.**— Ibid., p. 1279—1288.
72. **Тео В.-К., Lee P. A.**—J. Amer. Chem. Soc., 1979, vol. 101, p. 2815—2832
73. **Клышко Д. Н.** Фотоны и нелинейная оптика. М.: Наука, 1980.
74. **Пенин А. Н.**—Автореф. дис. на соискание звания докт. физ.-мат. наук-М, МГУ, 1982.
75. **Китаева Г. Х., Клышко Д. Н., Таубин И. В.**—Квантовая электроника» 1982, т. 9, с. 560—568.
76. **Борн М., Вольф Э.** Основы оптики. М.: Наука, 1970.
77. **Квантовая метрология и фундаментальные константы/пер, с англ.** М.: Мир, 1981.
78. **Мокульский М. А. и др.**—В кн.: Всесоюзное совещание по использованию СИ (доклады). Новосибирск: Изд. ИЯФ СО АН СССР, 1982, с. 255—259.
79. **Мокульский М. А., Вазина А. А.**—Вестник АН СССР, 1978, № 8, с. 8—24.
80. **Вазина А. А.** — В кн.: Всесоюзное совещание по использованию СИ (доклады). Новосибирск: Изд. ИЯФ СО АН СССР, 1982, с. 171—197.
81. **Davoli I., Mikhailin V., Shepelev A. e. a.**— In: Abstracts Intern. Conf. Vacuum Ultraviolet Rad. Phys. Lund., 1986, vol. 1, p. 295—296.
82. **Ternov I. M., Mikhailin V. V., Khalilov V. R.** Synchrotron Radia-

tion and. Its Applications. N.-Y., Lond.: Harwood Publ., 1985.

83. **Алексеев В. И., Васильев А. Н., Гурвич А. М. и др.** Препринт ФИАН, № 20, 1986-
84. **Kirn K. J.** An Analysis of self-amplified spontaneous emission. LBL- Univ. of California, Berkely, 1985.

## Содержание

|  |     |
|--|-----|
| Глава 1. СИНХРОТРОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ,<br>ИСТОЧНИКИ, КАНАЛЫ .....   | 3   |
| 1.1. Свойства синхротронного излучения .....   | 3   |
| 1.2. Источники и каналы СИ.....  | 12  |
| 1.3. Спектральные приборы в каналах СИ .....   | 29  |
| 1.4. Экспериментальные установки в каналах СИ.....   | 36  |
| Глава 2. СПЕКТРОСКОПИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА С<br>ПРИМЕНЕНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ..                               | 62  |
| 2.1. Методы спектроскопии СИ.....  | 62  |
| 2.2. Оптические константы .....  | 63  |
| 2.3. Дисперсионные соотношения Крамерса –Кронига ....  | 70  |
| 2.4 Спектры твердых тел, зонная структура.....   | 76  |
| 2.5. Люминесценция кристаллов при возбуждении СИ....   | 86  |
| 2.6. Формирование спектра возбуждения люминесценции<br>кристаллов .....  | 89  |
| 2.7. Фотонное умножение и спектры возбуждения<br>вторичных процессов .....                                     | 97  |
| 2.8 Исследование эффективности рентгенолюминофоров<br>.....  | 110 |
| 2.9. Исследование ВУФ-люминесценции кристаллов и<br>возможностей накачки твердотельных ВУФ-лазеров СИ<br>..... | 114 |
| 2.10. Фотоэмиссия.....   | 119 |
| Глава 3 ДРУГИЕ ПРИМЕНЕНИЯ СИНХРОТРОННОГО<br>ИЗЛУЧЕНИЯ.....   | 125 |
| 3.1. EXAFS-Спектроскопия.....  | 125 |
| 3.2. Спонтанно-вынужденное рассеяние света в кристаллах<br>при воздействии СИ.....                             | 137 |
| 3.3. Микролитография .....   | 143 |
| Заключение .....   | 145 |
| ПРИЛОЖЕНИЯ.....  | 152 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....  | 154 |



Учебное пособие

Михайлин Виталий Васильевич

**Синхротронное излучение в спектроскопии**

Работа поступила в ОНТИ 03.12.2007

Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии “КДУ”