

УДК 548.73

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРИЕНТАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ И КАЛИБРОВКИ ЭНЕРГИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ПРИ ПОМОЩИ СПЕКТРА ДИФРАКЦИОННЫХ ПОТЕРЬ

© 2023 г. Н. Б. Климова^а, *, А. А. Снигирев^а, **

^аБалтийский федеральный университет им. Иммануила Канта,
Калининград, 236014 Россия

*e-mail: klimovanb@gmail.com

**e-mail: anatoly.snigirev@gmail.com

Поступила в редакцию 25.12.2022 г.

После доработки 28.02.2023 г.

Принята к публикации 28.02.2023 г.

Потери интенсивности прошедшего излучения за счет паразитной дифракции (глитчи) — неотъемлемое свойство монокристаллической рентгеновской оптики. Этот эффект может привести к ослаблению излучения, вплоть до его полного исчезновения. Потому понимание эффекта дифракционных потерь является необходимым для любых экспериментов, в которых применяется монокристаллическая оптика. В настоящей работе представлена теория формирования глитчей, а также продемонстрировано ее применение для определения ориентации и параметра решетки оптических элементов, изготовленных из монокристаллического алмаза. Была обнаружена систематическая ошибка в определении абсолютной энергии рентгеновского излучения, возникающая за счет неточной настройки монохроматора (ошибка определения абсолютного угла 2θ). Описываемая ошибка очень часто возникает в процессе эксперимента в результате того, что определение абсолютного угла наклона кристалла монохроматора — технически сложная задача. Одновременное определение ориентации и параметров решетки исследуемого образца вместе с компенсацией систематической ошибки в настройке монохроматора позволило значительно улучшить точность обработки полученных данных.

Ключевые слова: дифракционные потери, рентгеновские глитчи, монокристаллы, составные преломляющие линзы, настройка монохроматора, абсолютный угол монохроматора, ориентация кристалла, параметр кристаллической решетки.

DOI: 10.31857/S1028096023100084, **EDN:** LAFKWU

ВВЕДЕНИЕ

Развитие науки во многом зависит от набора инструментов, которые имеются в распоряжении ученых. Вокруг источников синхротронного излучения (СИ) в настоящее время формируются научные центры мультидисциплинарных исследований с комплексами, позволяющими в одном месте применять широкий спектр дополняющих друг друга методик, а также способствующие взаимному влиянию и интегрированию различных экспериментальных подходов. Современные источники рентгеновских лучей, такие как синхротроны четвертого поколения и лазеры на свободных электронах, способны генерировать излучение, характеризующиеся высокой яркостью, малой расходимостью и практически полной когерентностью. Для эффективного применения таких специфических свойств СИ и, что особенно важно, для доставки такого излучения к исследуемому

образцу без потери его уникальных свойств необходимо использование специальной высококачественной рентгеновской оптики (монохроматоров, зеркал, линз, поглотителей), изготовленной из прочных материалов, обладающих высокой чистотой и малой концентрацией дефектов. Подобные свойства характерны для монокристаллов (например, кремния, германия или алмаза). Будучи универсальными для обширного круга приложений, монокристаллы тем не менее обладают одной специфической особенностью — в них может возникать нежелательная дифракция, при которой интенсивность излучения, прошедшего через оптический элемент, падает. Этот эффект называется дифракционными потерями, или рентгеновскими глитчами [1, 2].

Глитчи возникают при определенной энергии, когда выполнено дифракционное условие (условие Вульфа—Брэгга) для некоторого набора атомных плоскостей [3, 4]. В этом случае часть интен-

сивности падающего на монокристалл излучения дифрагирует в направлении, описываемом законом Брэгга. Таким образом, интенсивность излучения, прошедшего через оптический элемент, резко снижается при данной энергии. Описываемый эффект особенно нежелателен для экспериментов, в которых энергия падающего на образец излучения плавно меняется, например в спектроскопических исследованиях. Однако и при фиксированной энергии глитчи могут негативно повлиять на параметры излучения в случае, если данная энергия близка к какому-то глитчу — интенсивность прошедшего луча может упасть и стать нестабильной.

Поскольку монохроматор — это основной оптический элемент, который обычно изготавливают из монокристаллических материалов, эффект дифракционных потерь впервые был обнаружен именно в нем [5–7]. Как ранее было отмечено, глитчи в основном оказывают негативное влияние на спектроскопические эксперименты. Различными авторами был предложен ряд методов и подходов, направленных на уменьшение влияния глитчей. Например, путем нормирования измеренной интенсивности излучения после исследуемого образца на интенсивность упавшего на образец излучения [5] или путем снижения кристалличности за счет изготовления объекта из поликристаллического материала (например, поликристаллического алмаза [8]). Также был предложен метод, при котором проводят юстировку оптического элемента таким образом, чтобы рентгеновский пучок был параллелен одному из его основных кристаллографических направлений [9]. Это способствует уменьшению количества глитчей в получаемом спектре, но технически сложно для реализации. На практике чаще применяют подход, при котором на исследовательских станциях заранее составляют таблицу значений энергии, при которых могут наблюдаться глитчи [10]. Кроме того, выполнив измерения одного спектра, затем можно повернуть на пару градусов оптический элемент и выполнить измерения повторно или пропустить измеренный спектр через сглаживающий фильтр [11]. Также можно анализировать распределение интенсивности рентгеновского излучения при помощи двумерного детектора [12, 13]. Применение большинства перечисленных подходов и методов приводит либо к искажению волнового фронта после исследуемого образца (возникает фоновое рассеяние), либо к тому, что глитчи удаётся только частично убрать, либо искажаются измеренные в ходе эксперимента данные. Кроме того, все представленные методы не универсальны, а часть из них технически сложно реализуемая.

Несмотря на то, что глитчи монохроматоров до сих пор являются существенной проблемой в исследованиях, их влияние на интенсивность ос-

новного пучка не так значительно, поскольку в монохроматорах всегда дифрагируют падающие на кристалл рентгеновские лучи (принцип его работы). Кроме того, для монохроматора обычно выбирают набор атомных плоскостей с высоким коэффициентом отражения (структурным фактором). В результате глубина проникновения рентгеновских лучей в кристалл (глубина экстинкции) невелика. Другие наборы атомных плоскостей с меньшим структурным фактором и, соответственно, с большей глубиной экстинкции будут рассеивать значительно слабее, так как рентгеновские лучи не успеют проникнуть на достаточную глубину кристалла, чтобы рассеять большую интенсивность. Именно эта особенность делает глитчи монохроматоров не столь ярко выраженными.

В то же время в монокристаллической оптике, используемой в геометрии пропускания (аттенюаторы, линзы, мониторы положения пучка), негативное влияние глитчей может быть более существенным, так как интенсивность паразитного дифрагирующего луча пропорциональна толщине оптического элемента. Соответственно, при использовании достаточно толстого кристалла дифракционные потери могут привести к практически полному исчезновению прошедшего луча. Таким образом, рентгеновские глитчи в геометрии прохождения могут оказывать очень большое влияние на эффективность проведенных экспериментов.

Ранее в [14–17] была продемонстрирована возможность моделирования глитчей в монокристаллах для различной энергии, и был предложен метод избегания появления глитчей при измерениях [16]. Кроме того, в [15–17] были предложены конструктивные применения глитчей: так, например, была продемонстрирована возможность нахождения ориентации кристалла относительно падающего луча [15], возможность точного определения оси вращения кристалла [16] и возможность калибровки энергии излучения после монохроматора за счет определения его абсолютно угла 2θ [17].

В настоящей работе продемонстрирована возможность одновременной калибровки монохроматора с определением ориентации и параметра решетки исследуемого монокристалла, что позволяет увеличить точность определения указанных характеристик. Разработанный метод может быть применен для определения точной ориентации любого монокристаллического оптического элемента, а также для точной настройки монохроматора на различных рентгеновских аппаратах и инструментах, будь то лабораторный или синхротронный источник, или же лазер на свободных электронах. Процесс обработки экспери-

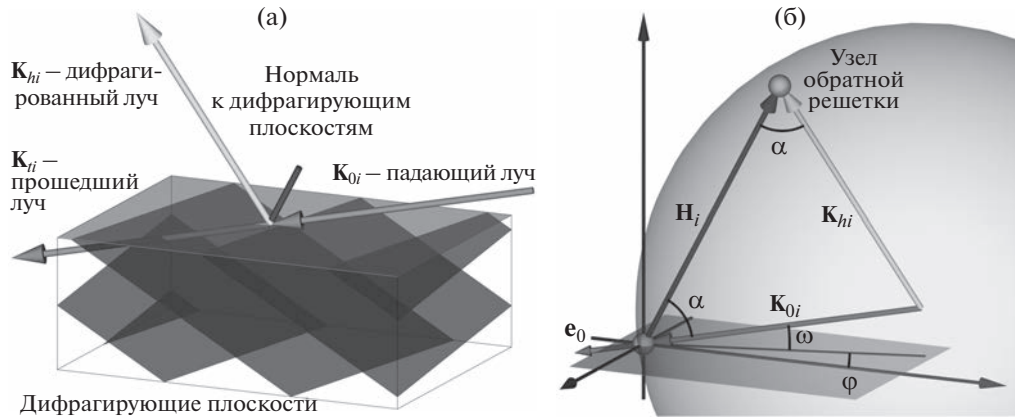


Рис. 1. Принцип образования глитча: а – когда условие дифракции выполняется для некоторого набора атомных плоскостей; б – сфера Эвальда пересекает соответствующий узел обратной решетки, характеризуемый обратным вектором $\mathbf{H}_i$, и интенсивность прошедшего пучка уменьшается (образуется глитч). Падающий луч $\mathbf{K}_{0i}$ направлен вдоль орта $\mathbf{e}_0$ (характеризуемый углами φ и ω), а длина дифрагированного пучка составляет: $|\mathbf{K}_{hi}| = |\mathbf{K}_{0i}| = K_i$, где K_i – радиус сферы Эвальда. Рисунок переделан из [19].

ментальных данных реализован в виде программного пакета с открытым исходным кодом [18].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ДИФРАКЦИОННЫХ ПОТЕРЬ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ОПТИКЕ, ИСПОЛЪЗУЕМОЙ В ГЕОМЕТРИИ ПРОХОЖДЕНИЯ

Дифракция возникает, когда рентгеновский луч определенной длины волны λ , падающий на кристалл, удовлетворяет условию Вульфа–Брэгга для некоторого набора кристаллических плоскостей с межплоскостным расстоянием d :

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (1)$$

где θ – угол между падающим лучом и атомными плоскостями, n – целое число.

В этом случае часть луча распространяется под углом 2θ к падающему лучу, а интенсивность проходящего (или дифрагировавшего для монохроматора) пучка уменьшается. Каждый набор кристаллических плоскостей в реальном пространстве (рис. 1а) может быть описан как узел обратной решетки в обратном пространстве (рис. 1б). Учитывая это, образование глитчей легче объяснить в обратном пространстве. Нежелательная дифракция возникает тогда, когда определенный узел обратной решетки пересекает сфера Эвальда [20], построенная для текущих экспериментальных параметров (направление и энергия падающего пучка). Рисунок объясняет образование глитчей в обоих пространствах одновременно.

При упругом рассеянии длина волны излучения сохраняется. Соответственно, в обратном пространстве все возможные дифрагированные

лучи (K_i) лежат на сфере Эвальда (рис. 1б). Радиус сферы Эвальда может быть рассчитан из энергии падающего луча E_i или длины волны λ_i как:

$$K_i = \frac{1}{\lambda_i} = \frac{E_i}{hc} \approx \frac{E_i [\text{кэВ}]}{12.39842}. \quad (2)$$

Это означает, что изменение энергии падающего рентгеновского излучения приводит к изменению радиуса сферы Эвальда, а значит, сфера может пересекать различные узлы обратной решетки при изменении длины волны. Это объясняет появление глитчей при различной энергии, когда сфера соответствующего радиуса K_i пересекает определенный узел обратной решетки. Во время сканирования по энергии E_i направление луча, падающего на образец, остается постоянным (орт $\mathbf{e}_0$), а длина вектора $\mathbf{K}_i$ (радиус сферы Эвальда) меняется.

Таким образом, глитч в спектре при энергии E_i образуется, когда сфера Эвальда с радиусом K_i (уравнение (2)) и с центром в начале текущего вектора $\mathbf{K}_{0i}$ пересекает узел обратной решетки, характеризуемый обратным вектором $\mathbf{H}_i$. Из геометрических соображений и учитывая уравнение (2), можно получить энергию глитча:

$$E_i = -\frac{12.4H_i^2}{2\mathbf{e}_0 \cdot \mathbf{H}_i}. \quad (3)$$

Из уравнения (3) видно, что энергия каждого глитча зависит от ориентации луча по отношению к кристаллической решетке (вектор $\mathbf{e}_0$) и вектору обратной решетки $\mathbf{H}_i$, который, в свою очередь, зависит от параметров элементарной ячейки ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ в общем случае). Далее будем рассматри-

вать кубическую ячейку как наиболее распространенную. (представленный метод применим к общему случаю с некоторыми модификациями). Для кубической ячейки важен только один параметр – размер элементарной ячейки a . Если ввести вместо вектора $\mathbf{H}$ безразмерный вектор $\mathbf{hkl}$ ($\mathbf{H} = \frac{\mathbf{hkl}}{a}$, длина $|\mathbf{hkl}| = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$), составленный из соответствующих индексов Миллера h, k, l , то уравнение (3) можно записать в виде:

$$E_i = -\frac{12.4 |\mathbf{hkl}|_i^2}{2ae_0 \cdot |\mathbf{hkl}|_i}. \quad (4)$$

Согласно уравнению (4), энергия глитча зависит не только от ориентации кристаллической решетки, но и от параметра элементарной ячейки. Кроме того, спектр глитчей очень чувствителен к этим двум параметрам (ориентации и размеру ячейки), что будет показано далее.

Из уравнения (4) можно найти энергию каждого глитча, если известна ориентация падающего пучка на кристаллическую решетку образца. Можно решить и обратную задачу: зная спектр глитчей образца, найти его ориентацию. Для этого необходимо определить, какой узел обратной решетки кристалла привел к появлению каждого измеренного глитча, что похоже на решение задачи нахождения индексов Миллера для каждого брэгговского пика на измеренной дифракционной картине в кристаллографии. Решать подобную обратную задачу можно следующим образом: для начала задают произвольную ориентацию кристалла относительно падающего пучка (важны только два угла, поскольку поворот вокруг рентгеновского луча не меняет условий дифракции) и параметр ячейки. Далее, используя уравнение (4), рассчитывают значения энергии всех возможных глитчей (для всех разрешенных отражений). Затем находят среднеквадратичное отклонение между всеми (N штук) измеренными (E_{exp_i}) и вычисленными (E_{sim_i}) значениями энергии:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (E_{\text{exp}_i} - E_{\text{sim}_i})^2}{N}}. \quad (5)$$

Минимизируя суммарную для всех измеренных глитчей ошибку, описываемую уравнением (5), можно найти приблизительную ориентацию кристаллической решетки образца (соответствующую измеренному спектру глитчей) относительно падающего луча, а также параметр ее ячейки.

Таким образом, необходимо найти всего три параметра: углы ω и ϕ (между лучом и кристаллической решеткой) (рис. 1б) и параметр ячейки a . Измерив всего три глитча (для кубической ячейки), можно найти все три параметра. Точное решение с помощью подгонки может занять много времени, но можно решить задачу в два этапа: сначала приблизительно определить ориентацию и параметр ячейки, чтобы иметь возможность “индексировать” глитчи (приписать каждому глитчу индекс Миллера), а затем уточнить параметры с помощью аналитического подхода.

Уточнение ориентации и параметра ячейки проводят следующим образом. Рассмотрим три глитча E_1, E_2, E_3 с соответствующими индексами $h_1k_1l_1, h_2k_2l_2, h_3k_3l_3$ – после “индексации” соответствие энергии каждого глитча индексам Миллера известно. Для этих трех отражений уравнение (4) приобретает форму системы линейных уравнений и может быть записано в матричной форме:

$$\begin{pmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_{0x} \\ e_{0y} \\ e_{0z} \end{pmatrix} = \frac{6.2}{a} \begin{pmatrix} |\mathbf{hkl}|_1^2/E_1 \\ |\mathbf{hkl}|_2^2/E_2 \\ |\mathbf{hkl}|_3^2/E_3 \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Матричное уравнение (6) является линейным по отношению к орту падающей волны $\mathbf{e}_0$ с неизвестным масштабным коэффициентом $\frac{1}{a}$. Однако, учитывая, что абсолютное значение любого орта равно единице, параметр ячейки a может быть точно определен. В случае многих измеренных глитчей уравнение (6) становится переопределенным и может быть решено численными методами.

Если монохроматор настроен не точно (угол отклонения $\Delta\theta$) и абсолютное значение энергии глитчей неизвестно, то каждое уравнение системы (6) можно записать следующим образом [17]:

$$e_{0x}h_i + e_{0y}k_i + e_{0z}l_i = -\frac{a_{\text{mono}}}{a} \frac{|\mathbf{hkl}|_i^2}{|\mathbf{hkl}|_{\text{mono}}} \sin(\theta_i + \Delta\theta), \quad (7)$$

где θ_i – измеренный угол Брэгга монохроматора (с неправильным на $\Delta\theta$ абсолютным значением), соответствующий текущей энергии и индексам Миллера $h_{\text{mono}}, l_{\text{mono}}, k_{\text{mono}}$, так что $|\mathbf{hkl}|_{\text{mono}} = \sqrt{h_{\text{mono}}^2 + k_{\text{mono}}^2 + l_{\text{mono}}^2}$ и a_{mono} – постоянная решетки кристалла монохроматора, с соответствующим межплоскостным расстоянием: $d_{\text{mono}} = \frac{a_{\text{mono}}}{|\mathbf{hkl}|_{\text{mono}}}$.

Систему нелинейных уравнений типа (7) можно привести к системе линейных уравнений вида:

$$\begin{aligned} e'_{0x}h_i + e'_{0y}k_i + e'_{0z}l_i + d_{\text{mono}} |\mathbf{hkl}|_i^2 \cos(\theta_i) \operatorname{tg}(\Delta\theta) = \\ = -d_{\text{mono}} |\mathbf{hkl}|_i^2 \sin(\theta_i) \end{aligned} \quad (8)$$

с четырьмя неизвестными: $e'_{0x} = \frac{ae_{0x}}{\cos(\Delta\theta)}$, $e'_{0y} = \frac{ae_{0y}}{\cos(\Delta\theta)}$, $e'_{0z} = \frac{ae_{0z}}{\cos(\Delta\theta)}$, $\text{tg}(\Delta\theta)$. Таким образом, для решения системы уравнений типа (8), для нахождения ориентации и параметра ячейки образца, а также угла отклонения монохроматора необходимо измерить как минимум четыре глитча.

Описанным методом можно определить одновременно ориентацию измеряемого кристалла относительно падающего луча, параметр его ячейки и отклонение монохроматора $\Delta\theta$. Именно такой подход был реализован в виде программного пакета [18] и применен к повторной обработке полученных и проанализированных ранее [14, 15] данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проведена серия измерений рентгеновских спектров на Швейцарско-Норвежской станции (Swiss-Norwegian Beamlines, SNBL) BM31 Европейского источника синхротронного излучения (European Synchrotron Radiation Facility, ESRF) (Гренобль, Франция) [3, 4]. Станция специализируется на высокоразрешающей порошковой дифрактометрии и исследованиях протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения (Extended X-ray Absorption Fine Structure) — EXAFS-спектрометрии. Излучение на станции генерирует поворотный магнит, а его монохроматизация осуществляется при помощи двухкристального кремниевого (111) монохроматора. Исследуемые образцы устанавливали на гониометр с тремя линейными осями перемещения (X , Y , Z) и тремя осями вращения (ω , χ , ϕ) для обеспечения возможности измерения спектров различных частей образцов в произвольной ориентации. Все измерения проводили в режиме EXAFS, когда энергия падающего пучка плавно менялась с шагом 1 эВ (минимально возможный шаг на данной станции) в пределах от 10 до 20 кэВ, интенсивность пучка измеряли при помощи двух ионных камер, расположенных перед (I_0) и после (I_1) образца (рис. 2).

В качестве объектов исследования были выбраны четыре различных монокристаллических образца, схематические изображения которых представлены на вставках на рис. 3. Первый образец представлял собой планарную составную преломляющую линзу [21–23] (рис. 3а), изготовленную из пластины монокристаллического алмаза путем лазерной микрообработки компанией Micro Usinage Laser (MUL) (Франция) [24] и состоящую из двух наборов преломляющих линз с различным числом одиночных линз в каждом. Второй образец (рис. 3б) в отличие от первого включал три набора планарных составных пре-

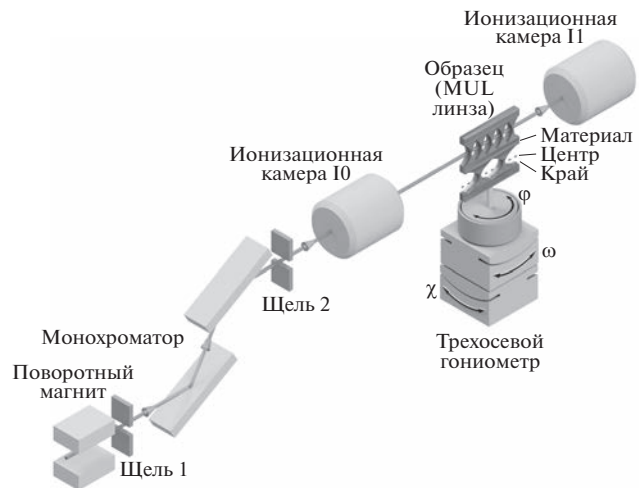


Рис. 2. Оптическая схема эксперимента на синхротронной станции BM31, Европейского источника синхротронного излучения ESRF (Гренобль, Франция) для планарной линзы из монокристаллического алмаза MUL. Стрелка указывает направление распространения пучка рентгеновского излучения слева направо из поворотного магнита через двухкристальный монохроматор, ионизационную камеру (10) на образец, установленный на гониометре (с тремя линейными осями перемещения (X , Y , Z) и тремя осями вращения (ω , χ , ϕ) для определения ориентации кристалла), после которого попадает на вторую ионизационную камеру (11).

ломляющих линз [3] и был изготовлен из российского монокристаллического алмаза компанией New Diamond Technology (NDT) (Россия) [25] методом лазерной резки в струе воды. В качестве третьего образца (рис. 3в) была исследована цельная пластина монокристаллического алмаза, предоставленная компанией Element Six Ltd., (США) [26]. Среди образцов была также двумерная (2D) полулинза [3] с одной преломляющей поверхностью (рис. 3г), изготовленная в Технологическом институте сверхтвёрдых и новых углеродных материалов (ТИСНУМ) (Россия) [27]. Необходимо отметить, что все образцы были изготовлены из синтетического монокристаллического алмаза разных производителей. Представленные выше теоретические основы возникновения дифракционных потерь позволяют описывать только глитчи, которые возникают в идеальном монокристаллическом материале в геометрии пропускания. По результатам анализа дифракционных потерь можно будет сделать выводы о качестве монокристаллов, из которого изготовлены объекты исследования.

Схема эксперимента (рис. 2) предусматривала возможность измерять спектры глитчей, возникающих в результате прохождения рентгеновского пучка через разные части исследуемого образца. Например, для линзы MUL были измерены спектры, полученные после прохождения луча

Таблица 1. Определенные параметры (ориентация ω , ϕ и размер ячейки a) измеренных в различных условиях (вращение χ и диапазон энергии E) образцов, а также систематическая ошибка угла настройки монохроматора $\Delta\theta_{\text{моно}}$ и результирующее среднеквадратичное отклонение модели от эксперимента σ

Образец	E , кэВ	χ , град	$\Delta\theta_{\text{моно}}$, град	a , Å	ω , град	ϕ , град	σ , эВ
Пластина	10–20	0	–0.0051	3.56711	1.94132	0.15658	0.43809
MUL материал	10–20	0	–0.0050	3.56706	4.10680	3.81313	0.52293
MUL материал	10–20	30	–0.0050	3.56704	4.13364	3.92213	0.53480
MUL материал	10–20	15	–0.0166	3.56712	4.12672	3.86700	0.44980
MUL край	10–20	0	–0.0170	3.56709	4.10704	3.81466	0.41586
MUL край	10–20	10	–0.0166	3.56730	4.12261	3.84960	0.41586
MUL край	10–20	20	–0.0168	3.56714	4.13177	3.88651	0.40916
MUL центр	10–20	0	–0.0169	3.56713	4.10951	3.81254	0.48427
MUL центр	10–20	10	–0.0171	3.56710	4.12445	3.84742	0.48898
NDT скан 1	15–20	0	–0.0159	3.56732	44.93991	2.56792	0.46459
NDT скан 5	15–20	0	–0.0160	3.56740	44.93883	2.56708	0.51468
NDT скан 9	15–20	0	–0.0160	3.56747	44.93977	2.56838	0.52545
2D линза	10–20	0	–0.0163	3.56745	0.10888	0.99655	0.38720

ны корректно работать в описанных условиях. Программы хорошо оптимизированы и позволяют проводить многопоточные вычисления, что сокращает время обработки до нескольких минут при использовании современной вычислительной техники.

После успешной индексации (результатирующая ошибка по формуле (5) составила 1–2 эВ) уточняли ориентацию, параметр решетки и ошибку монохроматора по формуле (8). В обрабатываемых данных каждый спектр содержал около 100 глитчей. Соответственно, система уравнений (8) была переопределенной. Для ее решения использовали функцию `linalg.lstsq` из пакета NumPy языка программирования Python.

Как уже было упомянуто, для успешного решения системы (8) достаточно четырех глитчей, однако с увеличением количества измерений увеличивается точность определения параметров. Кроме того, начальный поиск ориентации может остановиться в локальном минимуме. Дополнительно стоит отметить, что при автоматической обработке спектров существует вероятность принять шум или же не полностью компенсированный глитч монохроматора за глитч исследуемого образца и что это возможно избежать за счет наличия избыточных данных.

Результаты обработки всех спектров глитчей, измеренных в процессе эксперимента, приведены в табл. 1 в хронологическом порядке. Результирующая ошибка (среднеквадратичное отклонение σ , описанное формулой (4)) для большинства спектров не превышает 0.5 эВ – данное значение в два раза меньше шага сканирования (которое составляло 1 эВ) и значительно меньше спектральной ширины и точности определения отдельных глитчей (2–10 эВ). Столь высокую точ-

ность возможно получить исключительно при условии очень хорошо настроенного инструмента, т.е. при точно известной абсолютной энергии рентгеновских лучей. Соответственно, в рассматриваемом случае этого удалось достичь именно за счет определения систематической ошибки угла монохроматора с последующей коррекцией энергии рентгеновских лучей.

Согласно полученным результатам (табл. 1), после третьего измерения ошибка в настройке угла монохроматора скачкообразно возросла. Это совпадает с временным пропаданием луча на синхротронной станции с последующей настройкой монохроматора. Таким образом, повторная настройка была выполнена недостаточно хорошо, и систематическая ошибка возросла от -0.005° до -0.017° .

Необходимо отметить, что предварительная информация об ориентации поверхности кристалла относительно падающего пучка рентгеновского излучения может ускорить вычислительный процесс. Однако даже в отсутствие подобной информации данные эксперимента могут быть успешно проанализированы. Например, линза NTD имела ориентацию поверхности [110], в то время как три других образца были ориентированы вдоль направления [100]. Согласно результатам, представленным в табл. 1, это не создало сложностей в обработке данных и привело к углу ω для линзы NDT около 45° .

На основании сравнения экспериментальных нормализованных спектров образцов (примеры некоторых спектров представлены на рис. 3) со значениями энергии, полученными в результате выполненного моделирования (рис. 4), можно сделать вывод о том, что ориентация исследуемых кристаллов и параметры их решетки были пра-

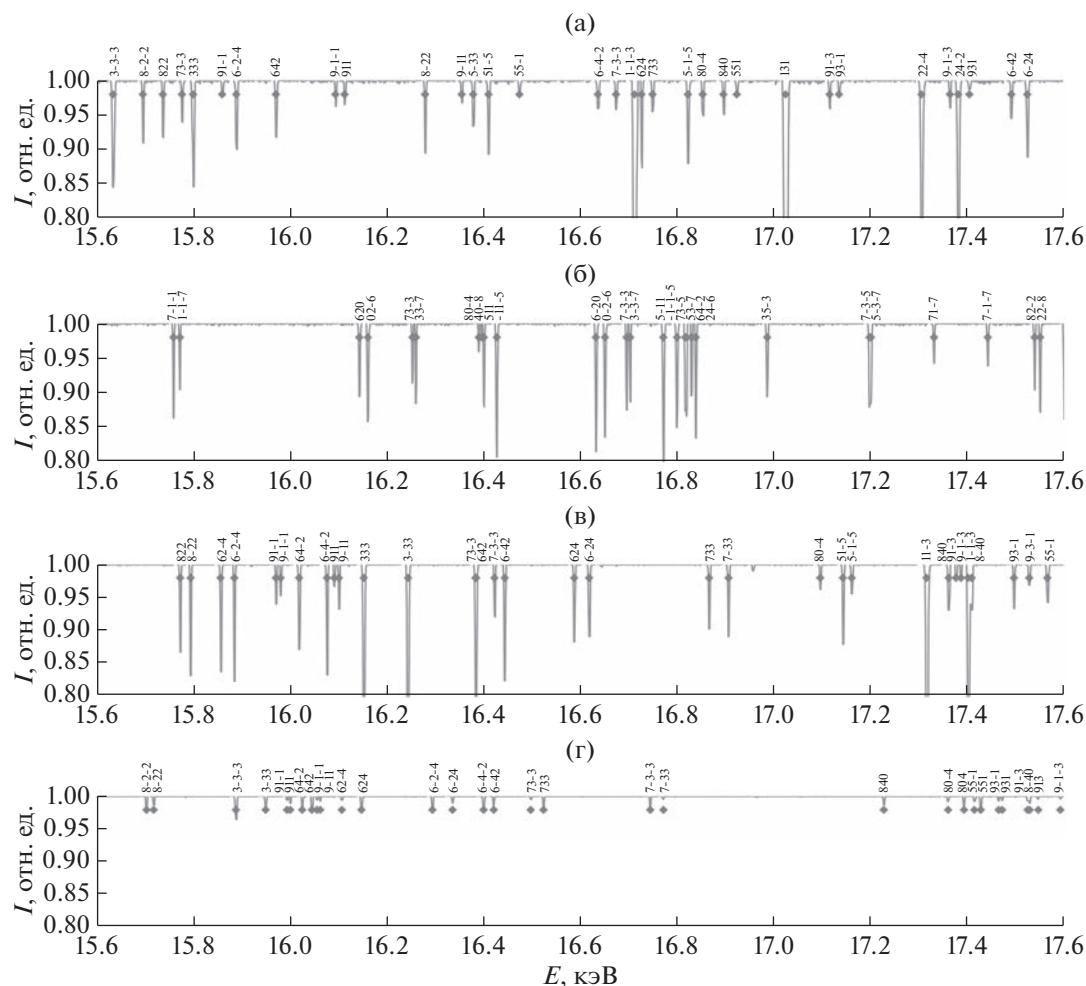


Рис. 4. Примеры нормированных экспериментальных спектров глитчей (кривые) с наложенными результатами моделирования (ромбики) для различных образцов: а – линза MUL; б – линза NDT; в – алмазная пластина; г – двумерная (2D) полулинза с одной преломляющей поверхностью.

вильно определены. Для наглядности приведена небольшая часть измеренных спектров (15.6–17.6 кэВ), где хорошо видно совпадение смоделированных значений энергии глитчей с измеренными экспериментально.

Среднеквадратичное отклонение, рассчитанное для полных спектров (табл. 1), подтверждает хорошее совпадение модели с экспериментом. Согласно рис. 4 спектр глитчей каждого образца уникален в силу различной ориентации (табл. 1). Можно заметить, что для двумерной линзы глубина провалов в результате дифракционных потерь значительно меньше, чем для планарных линз и пластины (рис. 4). Это связано с тем, что толщина алмаза в двумерной линзе значительно меньше, нежели суммарная толщина кристалла в первых трех образцах. Соответственно, и дифракционные потери в тонком образце меньше (рис. 4г).

На основании результатов подгонки (табл. 1) можно сделать дополнительный вывод о том, что качество алмазного монокристаллического мате-

риала всех исследуемых образцов очень высокое. Только при отсутствии зернистости и большого количества дефектов можно получить такое хорошее совпадение смоделированных спектров дифракционных потерь с экспериментально измеренными. Таким образом, эффект дифракционных потерь можно применять для оценки степени монокристалличности различных оптических элементов. Подробный анализ такого конструктивного применения глитчей выходит за рамки настоящей работы и будет рассмотрен в последующих публикациях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Потеря интенсивности рентгеновского излучения в монокристаллической оптике, возникающая за счет паразитной дифракции (так называемые рентгеновские глитчи), может стать не только причиной некорректной интерпретации полученных данных, но и даже причиной полного провала

эксперимента. Наибольший негативный эффект от глитчей наблюдается в спектроскопических исследованиях, когда выполняется сканирование заданной области энергии, так как чем больше область сканирования, тем больше вероятность появления глитчей в измеренном спектре. В то же время и при фиксированной энергии рентгеновского излучения глитчи могут оказать свое влияние, особенно при высоких энергиях, когда вероятность дифракционных потерь значительно выше. Соответственно, необходимо точное моделирование спектра глитчей для любого монокристаллического оптического элемента, используемого на синхротронной станции. Моделирование способствует не только определению ориентации самого элемента, но и за счет использования полученной информации позволяет обнаружить все возможные в текущем эксперименте глитчи, что может быть использовано как при выборе рабочего диапазона энергии, так и при последующем анализе измеренных данных.

В результате проведенной обработки данных, ранее полученных на синхротронной станции, была продемонстрирована эффективность разработанного алгоритма определения ориентации по отношению к падающему пучку и параметра решетки любого элемента рентгеновской оптики, изготовленного из монокристалла. Для всех измеренных спектров, полученных в результате исследования четырех монокристаллических оптических элементов различной ориентации, было успешно реализовано моделирование, которое является наглядной демонстрацией точности метода. Среднеквадратичное отклонение смоделированных спектров от экспериментальных было в пределах 0.5 эВ, что в два раза меньше используемого в эксперименте шага сканирования по энергии (1 эВ) и значительно меньше спектральной ширины индивидуальных глитчей (2–10 эВ).

Помимо определения ориентации и параметра решетки монокристаллических образцов предложенный метод позволяет определить и скорректировать систематическую ошибку в определении абсолютной энергии излучения источника, возникающую вследствие неточной настройки кристаллов монохроматора на синхротронной станции. Показано, что причина описываемой ошибки — в погрешности, возникающей при определении абсолютного угла наклона кристаллов монохроматора (угол 2θ). После определения систематической ошибки данного угла значения энергии рентгеновского излучения могут быть пересчитаны для любого спектроскопического измерения даже после проведения экспериментальных исследований. Предлагаемый подход, который сочетает в себе одновременное определение систематической ошибки в настройке монохроматора вместе с нахождением ориентации и параметра решетки исследуемого монокристал-

ла, является единственно правильным и позволяет определить все исследуемые характеристики образца (ориентацию и параметр решетки).

Все алгоритмы, представленные в работе, были реализованы в виде программных пакетов на языках C++ и Python и распространяются в соответствии с принципом GPLv3 (с открытым исходным кодом), а также выложены на GitHub [18]. Таким образом, представленные разработки могут быть использованы как на синхротронных, так и на лабораторных микрофокусных источниках для настройки монокристаллической рентгеновской оптики.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была выполнена в рамках программы стратегического академического лидерства “Приоритет 2030” БФУ им. И. Канта, а также частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 19-29-12040мк). Авторы выражают благодарность Александру Ефанову (CFEL@DESY, Germany) за оригинальные идеи, помощь в написании программ, обработке данных и работе над статьей.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dobson B.R., Hasnain S.S., Morrell C., Konigsberger D.C., Pandya K., Kampers F., Van Zuylen P., Van Der Hoek M.J. // *Rev. Sci. Instrum.* 1989. V. 60. P. 2511. <https://doi.org/10.1063/1.1140715>
2. Rowen M., Wong J., Tanaka T. // *J. Phys. IV France.* 1997. V. 7. P. C2. <https://doi.org/10.1051/jp4/1997208>
3. Polikarpov M., Emerich H., Klimova N., Snigireva I., Savin V., Snigirev A. // *Phys. Stat. Sol. B.* 2018. V. 255. P. 1700229. <https://doi.org/10.1002/pssb.201700229>
4. Zhang Q., Polikarpov M., Klimova N., Larsen H.B., Mathiesen R., Emerich H., Thorkildsen G., Snigireva I., Snigirev A. // *J. Synchrotron Radiat.* 2019. V. 26. № 1. P. 109. <https://doi.org/10.1107/S1600577518014856>
5. Bauchspiess K.R., Crozier E.D. // *EXAFS and Near Edge Structure III. Springer Proceedings in Physics.* V. 2 / Ed. Hodgson K.O., Hedman B., Penner-Hahn J.E. Berlin—Heidelberg: Springer, 1984. P. 514. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-46522-2>
6. Van Zuylen P., Van Der Hoek M.J. // *Proc. SPIE.* 1986. V. 0733. P. 248. <https://doi.org/10.1117/12.964917>
7. Van Der Laan G., Thole B.T. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 1988. V. 263. P. 515. [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(88\)90995-3](https://doi.org/10.1016/0168-9002(88)90995-3)
8. Kononenko T.V., Ralchenko V.G., Ashkinazi E.E., Polikarpov M., Ershov P., Kuznetsov S., Yunkin V., Snigireva I., Konov V.I. // *Appl. Phys. A.* 2016. V. 122. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-9683-9>

9. Tang Z., Zheng L., Chu S., Wu M., An P., Zhang L., Hu T. // J. Synchrotron Radiat. 2015. V. 22. P. 1147. <https://doi.org/10.1107/S1600577515012345>
10. Monochromator Crystal Glitch Library. Available online: <https://www-ssrl.slac.stanford.edu/~xas/glitch/glitch.html> (accessed on 16 March 2021).
11. Samuel M., Wallace, Marco A.A., Gaillard J.-F. An Algorithm for the Automatic Deglitching of X-Ray Absorption Spectroscopy Data. License CC BY-SA 4.0 2020.
12. Sutter J.P., Boada R., Bowron D.T., Stepanov S.A., Díaz-Moreno S. // J. Appl. Crystallogr. 2016. V. 49. P. 4. P. 1209. <https://doi.org/10.1107/S1600576716009183>
13. Abe H., Aquilanti G., Boada R., Bunker B., Glatzel P., Nachtegaal M., Pascarelli S. // J. Synchrotron Radiat. 2018. V. 25. P. 972. <https://doi.org/10.1107/S1600577518006021>
14. Klimova N., Yefanov O., Snigirev A. // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2299. P. 060016. <https://doi.org/10.1063/5.0030507>
15. Klimova N., Yefanov O., Snigireva I., Snigirev A. // Crystals. 2021. V. 11. № 5. P. 504. <https://doi.org/10.3390/cryst11050504>
16. Klimova N., Snigireva I., Snigirev A., Yefanov O. // Crystals. 2021. V. 11. № 12. P. 1561. <https://doi.org/10.3390/cryst11121561>
17. Klimova N., Snigireva I., Snigirev A., Yefanov O. // J. Synchrotron Radiat. 2022. V. 29. P. 369. <https://doi.org/10.1107/S1600577521013667>
18. Программы для расчета глитчей в монокристаллической рентгеновской оптике: <https://github.com/XrayViz/Glitches>.
19. Yefanov O., Kladko V., Slobodyan M., Polischuk Y. // J. Appl. Crystallogr. 2008. V. 41. P. 647. <https://doi.org/10.1107/S0021889808008625>
20. Authier A. // Dynamical Theory of X-Ray Diffraction. Oxford University Press, 2003. P. 661. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198528920.001.0001>
21. Snigirev A., Kohn V., Snigireva I., Lengeler B. // Nature. 1996. V. 384. № 6604. P. 49. <https://doi.org/10.1038/384049a0>
22. Schroer C.G., Lengler B., Benner B., Kuhlmann M., Guenzler T.F., Tuemmler J., Rau C., Weitkamp T., Snigirev A., Snigireva I. // Proc. SPIE. 2001. V. 4145. P. 274. <https://doi.org/10.1117/12.411647>
23. Polikarpov M., Snigireva I., Morse J., Yunkin V., Kuznetsov S., Snigirev A. // J. Synchrotron Radiat. 2015. V. 22. P. 23. <https://doi.org/10.1107/S1600577514021742>
24. Micro Usinage Laser. Available online: <http://micro-usinage-laser.com/> (accessed on 16 March 2021).
25. New Diamond Technology. Available online: <http://ndtcompany.com/> (accessed on 16 March 2021).
26. Element Six Ltd. Available online: <https://www.e6.com/> (accessed on 16 March 2021).
27. Terentyev S., Blank V., Polyakov S., Zholudev S., Snigirev A., Polikarpov M., Kolodziej T., Qian J., Zhou H., Shvyd'ko Y. // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 107. P. 111108. <https://doi.org/10.1063/1.4931357>

The Method for Determining the Exact Single Crystal Orientation with Simultaneous X-Ray Energy Correction Using the Spectrum of Diffraction Losses

N. B. Klimova¹, *, A. A. Snigirev¹, **

¹Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236014 Russia

*e-mail: klimovanb@gmail.com

**e-mail: anatoly.snigirev@gmail.com

The intensity loss of transmitted beam due to parasitic diffraction (glitches) is an inherent property of single-crystal X-ray optics. This effect can lead to a weakening of the radiation, up to its complete disappearance. Therefore, understanding the effect of diffraction loss is essential for any experiments that use single-crystal optics. We present theory of glitch formation and demonstrate its application to experimental data to determine the orientation and cell parameters of optical elements made of the single-crystal diamond. A systematic error was found in determining the absolute energy of X-ray, which occurs due to the wrong monochromator tuning (an error in determining the absolute 2θ angle). The described error very often occurs during the experiment as a result of the fact that determining the absolute 2θ angle of the monochromator crystal is a technically difficult task. Simultaneous determination of the orientation and lattice parameters of the studied sample, together with the compensation of the systematic error in the monochromator tuning, made it possible to significantly improve the accuracy of processing the obtained data.

Keywords: diffraction losses, X-ray glitches, single crystals, compound refractive lenses, monochromator tuning, monochromator absolute pitch angle, crystal orientation, cell parameter.