<u>ΥCΠΕΧИ ΦИЗИЧЕСКИХ НАУК</u>

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Рентгеновские дифракционные методы структурной диагностики материалов: прогресс и достижения

Г.В. Фетисов

Описано развитие рентгеновской дифрактометрии для структурных исследований с использованием как традиционных непрерывно излучающих генераторов рентгеновских лучей, так и новейших источников ультракоротких и ультраярких рентгеновских импульсов, позволяющих исследовать структурную динамику конденсированного вещества в 4D пространственно-временном континууме с разрешением вплоть до десятых долей фемтосекунды. Обсуждаются новые технические средства, повышающие чувствительность, точность и оперативность рентгеновских дифракционных экспериментов: новые и перспективные источники рентгеновских лучей, отражательная коллимирующая и фокусирующая рентгеновская оптика, быстрые малошумящие и радиационно-стойкие координатные рентгеновские детекторы, а также рентгеновские дифрактометры нового поколения, построенные на основе этих элементов. Наибольшее внимание уделяется современным техническим средствам, обеспечивающим проведение в университетских и производственных лабораториях рентгеновских дифракционных исследований материалов, которые ранее считались возможными только на синхротронном излучении в международных центрах коллективного пользования.

Ключевые слова: рентгеновские дифракционные методы, рентгеноструктурный анализ, рентгеновские дифрактометры, импульсные источники рентгеновских лучей, лазерно-плазменные источники рентгеновских лучей, альтернативные источники рентгеновских лучей, рентгеновские лазеры на свободных электронах, отражательная рентгеновская оптика, многослойные тонкоплёночные рентгеновские отражатели, полупроводниковые позиционно-чувствительные рентгеновские детекторы, двумерные гибридные пиксельные детекторы

PACS numbers: 07.85.-m, 42.55.Vc, 61.05.C-

DOI: https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.10.038435

Содержание

- 1. Введение (2).
- Принцип методов рентгеноструктурного анализа и их особенности (3).
 - 2.1. Статистика измерений в рентгеноструктурном анализе.
- 3. Источники рентгеновских лучей (6).

3.1. Особенности механизмов излучения разными источниками.3.2. Источники синхротронного излучения.3.3. Рентгеновские лазеры.3.4. Альтернативные источники рентгеновских лучей.3.5. Лазерно-плазменные генераторы рентгеновских лучей.3.6. Лазерно-плазменные ускорители и рентгеновские лазеры на свободных электронах.3.7. Перспективы рентгеновских лазеров на свободных электронах на основе лазерно-плазменного ускорителя.

 Отражательная оптика для транспортировки пучков рентгеновских лучей (18).

Г.В. Фетисов. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет Ленинские горы 1, стр. 3, 119991 Москва, Российская Федерация E-mail: g.fetisov@mail.ru

Статья поступила 10 августа 2018 г., после доработки 15 сентября 2018 г.

4.1. Физические принципы отражательной рентгеновской оптики. 4.2. Многослойные тонкоплёночные рентгеновские отражатели. 4.3. Капиллярная рентгеновская оптика.

5. Новое поколение источников рентгеновских лучей на основе рентгеновских трубок (23).

5.1. Микрофокусные рентгеновские трубки со стационарным анодом. 5.2. Микрофокусные рентгеновские трубки с жидкометаллическим анодом.

6. Новые детекторы рентгеновских лучей (26).

6.1. Двумерные детекторы на основе приборов с зарядовой связью. 6.2. Полупроводниковые позиционно-чувствительные детекторы.

7. Заключение (32).

Список литературы (33).

1. Введение

Во второй половине XX в. технический прогресс привёл к созданию широкого ассортимента материалов и веществ со специфическими функциональными свойствами, сильно зависящими от атомно-молекулярной структуры при неизменном химическом составе. Эти материалы интересны тем, что их свойствами можно управлять посредством изменения структуры и морфологии частиц. Однако чтобы управлять, необходимо иметь оперативные сведения об атомно-молекулярной структуре, размерах и форме частиц в каждом конкретном образце или в партии материала. Отсюда возникает потребность в эффективных и точных методах контроля структуры материалов.

Одними из основных средств исследования и диагностики атомной структуры, фазового состава, морфологии частиц и ряда других структурных особенностей различных материалов являются рентгеновские дифракционные методы [1 – 5]. После открытия эффектов дифракции и интерференции рентгеновских лучей [6–10] методы, созданные на основе этих эффектов, уже более ста лет с успехом применяются для определения структуры кристаллических, условно кристаллических и аморфных материалов, а также для определения размера и формы микроскопических и субмикроскопических частиц, причём как в твёрдом, так и в жидком состоянии.

Принципы, теория и практика применения этих методов хорошо разработаны и изложены в специальной и научной литературе, например, в широко известных учебниках [1-3, 5, 11-18]. В большинстве случаев измерения в этих методах не требуют особой подготовки образцов и проводятся при обычных условиях на открытом воздухе, что выгодно отличает их от многих других методов контроля и структурной диагностики, применяемых в области современных высокотехнологичных материалов и наноструктур [5, 19, 20].

Рентгеновские дифракционные методы структурного анализа на протяжении своего столетнего существования постоянно совершенствовались. Обычно теоретические и методические разработки в этом развитии опережали возможности лабораторной техники. Был даже короткий период, когда недостаточный уровень развития технических возможностей лабораторной рентгеновской дифрактометрии не позволял использовать на практике значительную часть уже давно разработанных методов анализа, например, сильно разупорядоченных и некристаллических материалов, и даже сдерживал структурный анализ макромолекулярных кристаллов. Главным тормозом были низкая яркость генераторов рентгеновских лучей (РЛ) и малая эффективность устройств и систем регистрации излучения. Но в последние два десятилетия XX в. были созданы технологические предпосылки для преодоления этих трудностей.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) и прочие методы рентгеновских дифракционных исследований в XXI в. поднялись на качественно новый уровень за счёт радикальной модернизации аналитического оборудования. На рубеже тысячелетий появились принципиально новые источники рентгеновских лучей с беспрецедентно высокой яркостью (источники синхротронного излучения на базе резонансных циклических ускорителей, микрофокусные рентгеновские трубки (РТ) с твёрдым и жидким анодом, оборудованные эффективными рентгеновскими отражателями). Было налажено производство отражательной рентгеновской оптики с высокой пропускной способностью для очистки, монохроматизации, фокусировки и коллимирования пучков рентгеновских лучей [21-27]. Стали изготавливаться новые рентгеновские детекторы [28-31], линейные (1D) и двумерные (2D) координатные, с высокой квантовой чувствительностью и эффективностью, высоким амплитудным энергетическим разрешением, радиационно-стойкие, и при этом имеющие низкий уровень собственного шума.

В результате современные лабораторные рентгеновские дифрактометры новейшего поколения намного превзошли приборы, выпускавшиеся даже в последнее десятилетие XX в., по аналитическим возможностям: точности и правильности измерений, чувствительности и производительности — причём иногда многократно. Это позволило реализовать методы рентгеновского дифракционного анализа, которые раньше представляли в основном лишь академический интерес, поскольку не было технических средств их практического воплощения. Но процесс обновления и совершенствования техники для рентгеновских дифракционных исследований не только не остановился или замедлился, а стал даже ускоряться и расширять область применения рентгеновских методов исследования благодаря созданию новых источников рентгеновских лучей с уникальными свойствами и высокоэффективных систем сбора экспериментальных ланных.

В настоящем обзоре рассматривается произошедшее за последние два десятилетия резкое расширение возможностей рентгеновских дифракционных методов и технических средств структурной диагностики материалов. Основное внимание уделяется техническим достижениям, пришедшим в последнее время в рентгеновские дифракционные методы, таким как РЛ с высочайшей яркостью и уникальными временными и спектральными характеристиками, отражательная рентгеновская оптика, новейшие полупроводниковые системы 1D и 2D детектирования РЛ. На фоне уникальных центров коллективного пользования с грандиозными источниками синхротронного излучения и рентгеновскими лазерами, кратко рассматриваемых в обзоре, предпочтение отдаётся аналитическим установкам для лабораторного применения, необходимым для оперативного решения текущих задач в университетских и производственных лабораториях.

Обзор ограничен рентгеновскими дифракционными методами, использующими монохроматическое излучение, как более распространёнными по сравнению с методами анализа на сплошном спектре излучения. Рентгеновские дифракционные методы исследования на непрерывном излучении, такие как метод Лауэ, довольно активно используемый в рентгеноструктурном анализе макромолекулярных монокристаллов [32–36], или энергодисперсионная дифрактометрия порошков [34–40], являются специфическими методами, имеющими пока довольно ограниченное практическое применение; об их принципах и современном состоянии можно узнать, например, из указанных здесь источников.

2. Принцип методов рентгеноструктурного анализа и их особенности

Рентгеновские дифракционные методы РСА относятся к методам оптических измерений [41] и имеют общую с ними принципиальную схему эксперимента. В этих схемах электромагнитное излучение направляется на образец исследуемого вещества (в данном примере монокристалл), взаимодействует с ним, а детектор электромагнитного излучения регистрирует результат этого взаимодействия в виде пространственного распределения интенсивности рассеяния, если измерения проводятся с использованием монохроматического излучения (рис. 1).



Рис. 1. Блок-схема метода рентгеноструктурного анализа на примере монокристалла (монокристаллический образец, монохроматические РЛ, дисперсия по углу). Схема рентгеновского дифрактометра: 2θ — угол рассеяния РЛ относительно первичного луча (X-rays); символы φ, χ, ω обозначают эйлеровы углы поворота монокристаллического образца. На тёмной вставке показана проекция трёхмерного набора дифракционных данных (брэгговских интерференционных рефлексов и фона рассеянного рентгеновского излучения) на плоский двумерный детектор в одном из реальных экспериментов.

При измерениях поликристаллических образцов (например, порошка из мелких хаотически ориентированных кристаллов) по той же схеме получается распределение интенсивности излучения, рассеянного образцом, с дебаевскими интерференционными кольцами [3, 17], качественно похожее на рентгеновскую дифрактограмму (рис. 2а), одномерная проекция которой (просуммированная по дебаевским кольцам) приведена на рис. 26.

Структурный анализ, т.е. восстановление атомномолекулярной структуры по рентгеновским дифракционным данным, является довольно сложной задачей, но способы её решения хорошо разработаны, хотя и различны для разных объектов и методов измерения, как можно видеть из монографий и учебных пособий, в которых рассматриваются основы и особенности этого анализа [3, 11, 16–18, 42–48].

Для определения структуры исследуемого образца по набору измеренных дифракционных данных [46, 49, 50], как правило, используется модель рентгеновского дифракционного эксперимента, в которой учитываются как эффекты взаимодействия зондирующего излучения с образцом, так и инструментальные эффекты и физические параметры излучения. Теоретический анализ, основанный на сравнении математической модели с экспериментальными данными, позволяет рассчитать структурные характеристики образца.

Получаемые в эксперименте наборы дифракционных данных — регистрируемые интенсивности $I_{\rm m}$ в связи с *дифракционным углом* 2 θ (или соответствующим ему *дифракционным вектором* **Q**, модуль которого, $|\mathbf{Q}| = 4\pi(\sin \theta)/\lambda$, где λ — длина волны рентгеновских лучей)



Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма на излучении Сu Kα от кристаллического порошка LaB₆, зарегистрированная двумерным детектором (а); (б) одномерная проекция правой части дифрактограммы а, полученная суммированием интенсивности по дебаевским кольцам в пределах затенённого сектора.

и с ориентацией образца относительно направления пучка зондирующих лучей — являются дифракционным изображением изучаемого объекта и зависят от его формы, атомно-молекулярной структуры и агрегатного состояния. Например, при дифракционных измерениях монокристалла получается трёхмерный набор отдельных рефлексов, наблюдаемых при разных ориентациях кристалла относительно направления первичного пучка. Сводная двумерная проекция такого набора на двухкоординатный детектор выглядит подобно изображению на рис. 1.

Как показывает теория рентгеноструктурного анализа [11, 12, 16, 51], дифракционное изображение исследуемого объекта является образом атомно-молекулярной структуры материала и формы образца, причём наблюдаемый образ связан с невидимым для человеческого глаза прообразом (атомной структурой материала) преобразованием Фурье. Это преобразование может служить, и на самом деле при анализах служит, своеобразной проекционной "линзой", как схематически изображено на рис. 1, позволяющей по изображению с помощью обратного фурье-преобразования "увидеть" структуру исследуемого образца, вернее, получить значения её параметров — типы и взаимные положения атомов — в результате РСА. Соответственно прямое преобразование Фурье позволяет по известным структурным параметрам материала рассчитать рентгеновскую дифрактограмму исследуемого материала, чем в последнее время широко пользуются для пополнения банков данных по структурному анализу [52] теоретическими дифрактограммами.

При измерениях поликристаллических образцов (например, порошка из мелких хаотически ориентированных монокристаллов) по той же схеме получается распределение интенсивности излучения, рассеянного образцом, с дебаевскими интерференционными кольцами, качественно похожее на рентгеновскую дифрактограмму (рис. 2а), оцифрованная одномерная проекция которой приведена на рис. 26.

Дифрактограммы рассеяния рентгеновских лучей жидкостями, как и образцами аморфных материалов, брэгговских пиков обычно не имеют, так как дальний порядок, т.е. кристаллическая структура, у них отсутствует, а выглядят подобно диффузным распределениям, показанным для нескольких образцов на рис. 3.



Рис. 3. Примеры дифрактограмм рассеяния рентгеновских лучей жидкими образцами. Излучение Си К α , измерения в диапазоне углов рассеяния 0° < 2 θ < 40° (0 < Q < 28 нм⁻¹). Одномерные сечения двумерных дифракционных картин от кварцевых капилляров с образцами жидкостей: 1 — толуол, 2 — этиловый спирт в смеси с водой, 3 — суспензия нанокристаллов Si в этиловом спирте. На вставке — пример двумерной дифракционной картины аморфной сахарозы.

Несмотря на отсутствие выраженных брэгговских интерференций, эти дифрактограммы, тем не менее, тоже несут информацию об атомно-молекулярном строении породившей их среды. Анализ интенсивностей рассеяния в зависимости от угла 2θ с помощью специальных методов [3, 4, 18] РСА позволяет определять (расшифровывать) атомную структуру как кристаллических, так и некристаллических материалов.

2.1. Статистика измерений в рентгеноструктурном анализе

Для определения структуры кристалла по данным рентгеновской дифракции с помощью преобразования Фурье, что делается во всех методах РСА [3, 16–18, 53], надо иметь как можно более полный набор измеренных в эксперименте интенсивностей когерентного рассеяния рентгеновских лучей веществом и угловые координаты этого рассеяния. В общем случае это есть распределение $I_{\rm coh}(\mathbf{Q})$, где \mathbf{Q} — дифракционный вектор, называемый также вектором рассеяния рентгеновских лучей. Для получения надёжных результатов структурного анализа с хорошим разрешением обычно стараются измерять интенсивность рассеяния с относительной ошибкой не более 1 %.

Экспериментальное значение интенсивности рассеяния $I_{\rm m}$ единицы объёма образца складывается из интенсивности полезного сигнала $I_{\rm coh}$ упругого когерентного рассеяния рентгеновских фотонов от распределения электронной плотности образца и из интенсивности $I_{\rm bg}$ некогерентного фона, что выражается формулой

$$I_{\rm m} = I_{\rm coh} + I_{\rm bg} = I_0 S_{\rm F} A + I_{\rm bg} \,. \tag{1}$$

В этой формуле интенсивность когерентного рассеяния I_{coh} пропорциональна интенсивности I₀ пучка первичных лучей, падающих на объект и взаимодействующих с ним, но в основном определяется рассеивающей способностью объекта, измеряемой коэффициентом $S_{\rm F}$, обычно именуемым структурным фактором, зависящим от структуры и морфологии анализируемого образца. Как правило, целью рентгеноструктурного анализа и большинства рентгеновских дифракционных экспериментов является измерение пространственного распределения $S_{\rm F}$, т.е. как можно более точное определение интенсивности I_{coh}, содержащей этот коэффициент. Множитель A в формуле (1) учитывает недифракционные потери интенсивности в образце (например, поглощение, тепловые колебания атомов). Член *I*_{bg} уравнения (1) связан с некогерентными вкладами в измеряемую интенсивность от фона разной природы, как дифракционными, так и недифракционными, включая электронные шумы измерительного оборудования. С учётом того, что дискретные процессы генерации и детектирования рентгеновских фотонов являются статистическими процессами, описываемыми распределением Пуассона [16, 54-56], относительная ошибка δI_{coh} определяется [57] формулой

$$\delta I_{\rm coh} = \frac{100 \, \% \sqrt{I_{\rm m} + I_{\rm bg}}}{I_{\rm m} - I_{\rm bg}} \,. \tag{2}$$

При постоянной скорости счёта R, т.е. при постоянном потоке фотонов и стабильно работающем детекторе, интенсивность за время t равна I = Rt, и формулу

$$\delta I_{\rm coh} = \frac{100 \,\% \sqrt{R_{\rm m} + R_{\rm bg}}}{(R_{\rm m} - R_{\rm bg}) \sqrt{t}} \,. \tag{3}$$

Здесь $R_{\rm m}$ — скорость счёта, наблюдаемая в эксперименте.

Выражение (3) показывает, что относительная погрешность измерения интенсивности уменьшается с увеличением экспозиции t, однако при этом длительность эксперимента возрастает гораздо быстрее повышения точности и может стать неприемлемой. Но так как, согласно (1), $I_{\rm coh} \sim I_0$, что справедливо и для скорости счёта $R_{\rm m}$, то относительную погрешность $\delta I_{\rm coh}$ можно сильно уменьшить без лишних затрат времени. Например, можно повысить скорость счёта посредством увеличения яркости первичного пучка в несколько раз или на несколько порядков, что вполне технически осуществимо.

Итак, для достижения высокой чувствительности и точности дифракционных методов структурной диагностики материалов и веществ требуются, прежде всего, высокие потоки моноэнергетических фотонов в первичном пучке высокой яркости. Кроме того, необходимо обеспечить измерения интенсивности с максимальной эффективностью и минимальным фоном, а следовательно, с минимальным шумом детектора. В обзоре рассматриваются технические средства и возможности, как существующие, так и разрабатывающиеся, для удовлетворения этих потребностей, а также для расширения областей применения рентгеновских дифракционных методов структурной диагностики материалов и веществ.

3. Источники рентгеновских лучей

В рентгеновской дифрактометрии *с угловой дисперсией* для структурных исследований в качестве зонда обычно используется монохроматическое или квазимонохроматическое (*с относительной спектральной шириной* $\delta\lambda/\lambda \leq 0,001$) электромагнитное излучение с длиной волны λ из диапазона 0,1-2,5 Å (фотоны с энергиями в интервале 5-124 кэВ). Рентгеновские лучи с длиной волны $\lambda < 0,1$ Å в рентгеновских дифракционных исследованиях применяются редко, потому что их пучки достаточной интенсивности получать дорого и с ними сложно работать, а излучение с длинами волн $\lambda > 2,5$ Å сильно поглощается в воздухе и в исследуемых материалах; по этой причине с ним тоже предпочитают не работать.

Изначально рентгеновскими лучами называли электромагнитное излучение, генерируемое пучком ускоренных электронов, тормозящихся в металлическом аноде электровакуумного высоковольтного диода, называемого рентгеновской трубкой [11, 58-60]. Электромагнитное излучение с той же длиной волны, получаемое другими способами [60-63], называли по-разному: гамма-лучами, если они возникали в результате распада радиоактивных материалов, циклотронным, синхротронным или ондуляторным излучением, если оно генерировалось ускоренными заряженными частицами (чаще всего электронами), траектории которых искривляются действием магнитных полей. В последнее время с появлением мощных импульсных оптических лазеров всё шире распространяются плазменные генераторы излучения рентгеновского диапазона [64, 65]. Но все эти виды электромагнитного излучения с разными названиями при одинаковой длине волны из рентгеновского диапазона одинаково пригодны для рентгеновских исследований. Для пользователя важен конечный результат — электромагнитное излучение с нужной длиной волны и достаточной интенсивностью, независимо от способа его получения. Поэтому в данном обзоре любые электромагнитные волны с длиной λ в диапазоне 0,1–2,5 Å мы будем называть рентгеновскими лучами, если нет необходимости подчёркивать их связь с конкретным методом получения.

В большинстве случаев для потребителей главной ценностью является спектральная плотность потока рентгеновских фотонов с нужной длиной волны [фотон c⁻¹ мм⁻²] ($\Delta \lambda / \lambda = 0, 1$ %), падающих на анализируемый объект, которая определяет чувствительность, разрешающую способность и скорость методов анализа, использующих РЛ в качестве зонда. Если в рентгеновском дифрактометре или спектрометре не применяются элементы фокусирующей оптики, то плотность потока фотонов в первичном пучке прямо связана с характеристикой светимости или спектральной яркости источника излучения [фотон c⁻¹ мрад⁻² мм⁻²] ($\Delta \lambda / \lambda = 0,1$ %) числом квазимонохроматических фотонов, испускаемых в единицу времени с единицы площади поверхности источника в единичный телесный угол. Трактовку значений и смысла используемых здесь характеристик интенсивности и мощности источников излучения можно найти, например, в статье [66], в разделе 2.3.2 книги [34-36], в книге [67] или в главах 1 и 2 монографии [68].

В настоящее время для рентгеновских дифракционных методов структурного анализа чаще всего применяется излучение источников двух типов: 1) рентгеновских трубок [17, 60, 69], которые более 100 лет служат основными источниками рентгеновских лучей для самых разных целей, включая рентгеновские дифракционные методы исследования, и наиболее доступны для потребителей; 2) синхротронное излучение (СИ) [34-36, 60, 61, 68, 70, 71], получаемое в больших ускорителях электронов или позитронов с энергией несколько гигаэлектронвольт. Источники СИ на базе циклических ускорителей (синхротронов или накопительных колец) применяются в качестве генераторов рентгеновских лучей около 50 лет, и их популярность для научных исследований постоянно возрастает, несмотря на высокую стоимость строительства и эксплуатации генерирующих его электрофизических установок.

3.1. Особенности механизмов излучения разными источниками

Рентгеновские лучи в рентгеновских трубках и синхротронное излучение генерируются сильно различающимися способами [17, 34–36, 60, 61, 72], что существенно сказывается на разнице их потребительских характеристик, главным образом на спектральных и поляризационных свойствах излучения, а также на его яркости.

По механизмам генерации рентгеновские лучи в основном можно разделить на следующие группы и под-группы:

 тормозное излучение движущихся с ускорением (или торможением) электронов или позитронов:

- а) нерелятивистских,
- б) релятивистских;

2) флуоресцентное (характеристическое) излучение неподвижных атомов или ионов:



Рис. 4. Пространственное распределение электромагнитного излучения электрона, движущегося под действием поворачивающего магнитного поля или атомных потенциалов по круговой орбите. (а) Нерелятивистский электрон в циклотроне, интенсивность излучения распределена по тороиду с осью, расположенной по направлению действия ускорения; (б) релятивистский электрон, излучение сосредоточено в узком пучке, направленном вдоль вектора скорости электрона; (в, г) сечения соответственно пространственных распределений (а, б) в плоскости орбиты электрона; (д, е) схемы вариации орбит соответственно релятивистских и медленных электронов при торможении в потенциальных полях атомов конденсированной среды с испусканием фотонов тормозного излучения. *b* — расстояние максимального сближения налетающего релятивистского электрона с ядром атома или иона, обладающего зарядом +*Ze*.

а) возбуждаемое элементарными частицами, бомбардирующими атомы или ионы,

б) возбуждаемое фотонами, поглощаемыми атомами;
 3) гамма-излучение в результате радиоактивного распада атомных ядер.

Релятивистскими считаются частицы, скорость v которых сравнима со скоростью света c, а энергия E частицы вдвое превышает энергию покоя, т.е. $\beta = v/c \rightarrow 1$, а энергия $E \ge 2m_0c^2$, где m_0 — масса покоя частицы. Энергия покоя электрона $E_{0e} = m_{0e}c^2 = 0,511$ МэВ, поэтому, по указанному критерию, релятивистскими считаются электроны с энергией $E_e > 1$ МэВ. Электроны с энергией $E_e > 1$ МэВ (в 1000 и более раз) называют ультрарелятивистскими.

Для возбуждения излучения в рентгеновской трубке используются электроны с энергией $E_{\rm e} \leq 100$ кэB, которые рассматриваются как медленные нерелятивистские частицы. В отличие от излучения РТ, синхротронное излучение — электромагнитное излучение, охватывающее широкий диапазон энергий электромагнитных волн, включая и рентгеновскую область спектра, испускается электронами, ускоренными до ультрарелятивистских скоростей (обычно до энергии более 1 ГэВ) и тормозящимися магнитным полем, описывается законами релятивистской электродинамики. Из-за огромной разности скоростей излучающих электронов и разных механизмов генерации в РТ и в синхротронах у этих источников сильно отличается пространственное распределение мощности излучения (рис. 4а-г) [72], да и потребляемая мощность самих генераторов отличается очень сильно (ватты или киловатты у РТ и мегаватты у источников СИ рентгеновского диапазона).

Рентгеновские лучи из рентгеновских трубок являются суммой излучений, испускаемых излучателями двух типов по совершенно разным механизмам: 1) как тормозное излучение движущихся зарядов, испускаемое ускоренными электронами из катода, тормозящимися в потенциальных полях атомов материала анода РТ; 2) как характеристическое флуоресцентное рентгеновское излучение неподвижных ионизированных собственных атомов анода РТ. Флуоресцентное (характеристическое) рентгеновское излучение неподвижных атомов испускается с одинаковой интенсивностью по всем направлениям, и в этом оно похоже на гамма-излучение при распаде радиоактивных элементов. Тормозное излучение медленных (нерелятивистских) электронов в рентгеновской трубке для каждого электрона похоже на циклотронное излучение [61, 68]. Из-за хаотической ориентации траекторий тормозящихся электронов в аноде РТ это тормозное излучение в среднем тоже сферически изотропно, как можно понять из рис. 4а, в, е.

Нерелятивистские электроны при движении по криволинейной траектории в циклотроне [61, 68] излучают электромагнитные волны так, что распределение интенсивности в пространстве для каждого из них описывается функцией тороида (рис. 4а, в), ось которого совпадает с направлением ускорения. Углы θ' и ϕ' измеряют положение текущего волнового вектора электромагнитного излучения соответственно относительно ускорения и линейной скорости излучающего электрона. Величина интенсивности излучения относительно этого направления следует зависимости $I_v \propto \sin^2 \theta'$, причём относительно вектора скорости интенсивность излучения вперёд и назад одинакова. То же самое происходит с тормозным излучением в рентгеновской трубке при рассеянии бомбардирующих электронов атомными потенциалами материала анода. Траектории движения летящих электронов искривляются притяжением ядер и отталкиванием электронных оболочек атомов (рис. 4е). Направления и радиусы кривизны траекторий множества электронов при этом распределены хаотически, и, следовательно, оси соответствующих тороидов (рис. 4а) распределения интенсивности принимают любые ориентации. Таким образом, усреднённое распределение интенсивности излучения РТ приблизительно можно представить шаром, а интенсивность тормозного излучения рассматривать как сферически изотропно распределённую вокруг области фокуса на аноде, в которой происходит торможение и поглощение бомбардирующих электронов.

В синхротроне, в отличие от РТ, излучают *релятивистские* электроны без какого-либо контакта с конденсированной средой, а их излучение испытывает релятивистское сжатие, в результате которого проявляет "прожекторный эффект" [61], т.е. лучи испускаются узким, почти параллельным пучком, направленным по ходу летящих электронов (рис. 46). Для описания излучения релятивистских электронов, следующих по криволинейным траекториям, действуют законы теории относительности, где важным является релятивистский фактор Лоренца

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{E}{m_0 c^2} \,, \tag{4}$$

значения всех членов формулы (4) определены в начале раздела 3.1. Фактор Лоренца показывает, во сколько раз энергия релятивистской частицы больше её энергии покоя, и оценивает релятивистское сжатие в зависимости от энергии, благодаря которому электромагнитное излучение электрона сосредоточено целиком в малом телесном угле (рис. 46, г) с раствором

$$\sin\psi \cong \delta\psi = \sqrt{1-\beta^2} = \gamma^{-1} = \frac{m_0 c^2}{E} \,.$$

В большинстве источников синхротронного излучения, построенных на основе накопительных колец [34–36, 68, 73, 74], электроны ускоряются до энергий в несколько гигаэлектронвольт (например, 6 ГэВ в накопительном кольце ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), Гренобль, Франция). Расходимость пучка СИ при такой энергии очень мала ($\psi = 2/\gamma = 0,5$ мрад, или 0,028°). Учитывая, что в современных накопительных кольцах размеры сечения электронного пучка, являющегося источником СИ, не превышают десятых долей миллиметра, при столь малой расходимости, даже без фокусировки, для облучения исследуемого на дифрактометре образца с размерами около 1 мм будут использоваться почти 100 % фотонов с нужной для эксперимента энергией из генерируемого СИ.

При работе с РТ, интенсивность излучения которой распределена сферически симметрично, при тех же условиях и без современных оптических приспособлений, которые будут обсуждаться в разделе 4 настоящей статьи, исследуемого образца достигнут не более $\sim 0.01\%$ рентгеновских фотонов, произведённых в фокусе анода рентгеновской трубки, как легко можно оценить простыми расчётами. С учётом квадратичной

зависимости интенсивности тормозного излучения от энергии излучающих электронов [11, 72] и огромного превосходства энергии электронов в синхротроне над энергией электронов в РТ плотность потока синхротронного излучения в зоне исследуемого образца оказывается, по меньшей мере, на несколько порядков выше плотности потока фотонов как тормозного, так и характеристического излучения обычной отпаянной рентгеновской трубки, что подтверждается данными рис. 5.

Особенность использования рентгеновских лучей в дифракционных методах РСА по сравнению с их применениями во многих других областях заключается в необходимости построения теоретических моделей процесса дифракции и в получении искомых результатов из сравнения модели с данными рентгеновских дифракционных измерений [50]. Чем точнее модель, тем надёжнее результаты. Важнейшей частью математической модели является инструментальная функция [78, 79], а также соответствие используемого излучения начальным условиям теории, в рамках которой проводится анализ, например, кинематическому приближению теории дифракции [3, 11, 12, 49, 60, 80]. Для построения правильной модели и получения надёжных результатов необходимо знать основные характеристики используемого инструмента и особенности излучения, например, ход лучей в пучке, поляризацию и распределение интенсивности. Многие из этих параметров для излучения из РТ часто бывают неизвестны, поэтому точную модель инструментальной функции с излучением РТ построить намного сложнее, чем для СИ. В этом смысле СИ является самым "чистым" и детерминированным для математического моделирования, очень привлекательным для прецизионных дифракционных исследований, а техника практической работы с ним достаточно хорошо освоена [34-36, 68, 81].

3.2. Источники синхротронного излучения

По своей природе СИ сильно коллимировано вдоль движения генерирующих его релятивистских электронов (см. рис. 5) и обладает очень высокой спектральной яркостью [60, 61, 67, 68, 70]. Изначально специализированные источники СИ строились аналогично синхротронным накопительным кольцам, применявшимся для исследования элементарных частиц, т.е. циклическим резонансным ускорителям с орбитой частиц в виде плоского замкнутого многоугольника с радиочастотными ускоряющими станциями на прямолинейных участках и с поворачивающими магнитами большой мощности в местах расположения углов. При прохождении электронного сгустка через поворачивающий магнит возникает паразитное СИ [34-36, 60, 61, 70], импульсы которого можно наблюдать через окно в накопительном кольце, где и устраиваются каналы отбора этого излучения для использования в экспериментах. Современные крупномасштабные специализированные источники СИ [74] вдобавок к поворотным магнитам содержат ещё множество специальных магнитных устройств (вигглеров и ондуляторов), устанавливаемых на прямолинейных участках орбиты электронного пучка для создания дополнительных каналов излучения. Принцип действия, устройства и характеристики источников СИ подробно рассмотрены во многих специальных обзорах, монографиях и учебниках, в том числе в некоторых монографиях



Рис. 5. Сравнение яркости современных источников рентгеновских лучей. (а) Спектральная яркость некоторых источников СИ 3-го поколения и лабораторных рентгеновских трубок. Для накопительных колец с разной энергией электронов (7 и 1,9 ГэВ) показано собственное паразитное излучение из поворотных магнитов (Bends) и специальное излучение из магнитных вставок — ондуляторов и вигглеров. Для РТ вертикальными штрихами обозначены яркости линий характеристического излучения обычных трубок с вращающимся анодом (Сu Кα и Мо Kα) разной мощности; квадратами отмечены яркости характеристических линий отпаянной трубки с неподвижным анодом (обычные PT), микрофокусной трубки с неподвижным анодом (oбычные PT), микрофокусной трубки с неподвижным анодом (микрофокус PT), микрофокусной трубки с жидкометаллическим анодом (Liquid metal-jet XRT) GaKα 9,25 кэВ (1,34 Å); тормозное излучение показано затенённой областью, где нижняя граница соответствует трубкам с неподвижным анодом (данные скомпилированы из публикаций [72, 75, 76]). (б) Максимальная пиковая яркость наиболее мощных действующих источников синхротронного излучения 3-го поколения и рентгеновских лазеров на свободных электронах (XFEL) — источников СИ 4-го поколения (названия источников указаны рядом со спектрами). Рисунок из публикации [77].

по рентгеноструктурному анализу [4, 18, 33–36, 45, 60, 61, 67, 68, 70, 81, 82].

В генераторах СИ на основе накопительных колец источниками излучения являются три типа магнитных устройств, искривляющих траектории релятивистских ускоренных электронов: 1) поворачивающие магниты, обеспечивающие удержание электронного пучка на замкнутой орбите накопительного кольца; 2) вигглеры, не свойственные синхротронным накопительным кольцам, но специально вставляемые на прямолинейных участках накопительного кольца, — сильные многополюсные магниты с нулевым суммарным полем, локально (на небольшом участке орбиты) резко искривляющие электронный пучок, заставляя его генерировать электромагнитные волны с большей интенсивностью и более высокой энергией, чем излучение из поворачивающих магнитов (см. рис. 5); 3) ондуляторы — длинные линейки из расположенных с одинаковым шагом постоянных магнитов с чередующейся полярностью и значительно более слабым магнитным полем, чем у вигглера, заставляющие электронный пучок при прохождении через ондулятор извиваться по синусоиде и генерировать почти монохроматическое излучение, длину волны которого можно настраивать за счёт изменения зазора между полюсами постоянных магнитов ондулятора (на рис. 5 для примера показаны настроечные кривые для нескольких

ондуляторов). Во всех трёх источниках синхротронное излучение самоколлимировано и полностью поляризовано, хотя и по-разному [61, 67, 70, 83]. В специализированных источниках СИ получается при прохождении электронного сгустка через апертуру канала вывода излучения регулярно следующими короткими импульсами, т.е. имеет временную структуру, которую можно использовать для измерений с разрешением по времени вплоть до наносекунд, а на источниках СИ четвёртого поколения — даже до фемтосекунд.

В последнее десятилетие XX в. на основе синхротронных накопительных колец в разных странах мира началось строительство источников СИ третьего поколения [34-36, 60, 67, 68] с оптимизированными накопительными кольцами и большим числом каналов вывода СИ из вставных магнитных устройств, яркость отдельных излучателей в которых превысила 10^{20} фотон с⁻¹ мрад⁻² мм⁻² $(\Delta \lambda / \lambda = 0,1 \%)$ и несравненно превзошла яркость излучения любых РТ (рис. 5). Но в то же время были достигнуты почти предельные технические характеристики этих крупномасштабных установок. Дело в том, что необходимость длительного удержания электронного пучка на орбите и обеспечения стабильности работы накопительного кольца требует определённого равновесия энергии ускорителей и магнитной структуры синхротрона и не позволяет произвольно менять мощность и геометриче-



Рис. 6. Принцип накачки лазера на свободных электронах (ЛСЭосциллятор).

ские параметры электронного пучка (размеры электронного сгустка и число сгустков в кольце).

В накопительных кольцах источников СИ третьего поколения поперечный размер электронного пучка в плоскости кольца обычно составляет около 150 мкм, при этом электронный сгусток имеет горизонтальный эмиттанс около 2–3 нм рад и длительность около 50 пс. Эмиттанс электронного пучка [61, 72, 82], зависящий от среднеквадратичного поперечного размера электронного сгустка и от телесного угла выхода электромагнитного излучения ([34–36], раздел 2.6.3), является определяющим фактором для спектральной яркости источника излучения. Дальнейшее увеличение яркости излучения, его поперечной когерентности, а также сокращение временных характеристик на основе синхротронных накопительных колец крайне затруднительно, и требуется переход к другим технологиям.

3.3. Рентгеновские лазеры

В начале XXI в. проблему дальнейшего повышения яркости источников РЛ начали решать с помощью мощных линейных ускорителей в комбинации с длинными ондуляторами в качестве генераторов электромагнитного излучения, где электронный пучок используется лишь один раз, поэтому нет ограничений, свойственных накопительным кольцам, удерживающим электроны на орбите длительное время. В линейных ускорителях минимальный диаметр электронного пучка ограничивается лишь дифракционным пределом. Нормализованный эмиттанс определяется главным образом характеристиками электронной пушки, длина электронного сгустка задаётся компрессором [84], и типичные значения этих величин, достигаемые сегодня в линейных ускорителях электронов [85], равны соответственно 0,03 нм рад и 100 фс. Благодаря этому в линейном ускорителе пучок может быть во много раз ярче, а импульс в сотни раз короче, чем в электронном накопительном кольце. На основе комбинации линейного ускорителя электронов с ондулятором были сконструированы и начали строиться рентгеновские лазеры на свободных электронах (РЛСЭ), или XFEL (X-ray Free Electron Laser). Описание принципа действия, схем и типичных характеристик установок этого типа можно найти, например, в обзорных публикациях [70, 71, 77, 82, 85-91] или в разделе 2.9.1 книги [34-36].

Основное отличие синхротронного электромагнитного излучения, в том числе и из ондуляторов или вигглеров на накопительных кольцах, от излучения лазеров на свободных электронах заключается в том, что СИ из накопительного кольца и его вставных магнитных устройств излучается электронами некогерентно, т.е. каждый электрон излучает независимо от остальных, а излучение ЛСЭ когерентно: все электроны сгустка излучают синхронно. В результате интенсивность излучения из ондулятора накопительного кольца пропорциональна числу электронов в сгустке, а в ЛСЭ — квадрату этого числа, поэтому может быть в миллиарды раз выше интенсивности спонтанного ондуляторного излучения из накопительного кольца (рис. 5б).

Механизм усиления интенсивности электромагнитного излучения в ЛСЭ состоит во взаимодействии и обмене энергией между квазимонохроматическим электромагнитным излучением и хорошо структурированными сгустками ультрарелятивистских электронов. Из множества схем устройства ЛСЭ [87] выделяются две, которые обычно используют в современных проектах: схема ЛСЭ-осциллятора [70] и схема ЛСЭ-усилителя [77, 85, 86] на основе режима *самоусиливающейся спонтанной* эмиссии, SASE (Self-Amplified Spontaneous Emission).

Схема ЛСЭ-осциллятора похожа на схему оптического твердотельного лазера (см. рис. 6), т.е. он может накачиваться за несколько проходов электронного сгустка через длинный (около 5 м) ондулятор, поэтому не требует слишком высокой энергии ультрарелятивистских электронов и мощного ускорителя, если он обладает сверхмалым эмиттансом [90]. Но из-за необходимости резонаторных отражателей в ЛСЭ-осцилляторах очень трудно обеспечить накопление коротковолнового электромагнитного излучения и его резонансное взаимодействие с электронным пучком, а особенно трудно в этой системе перестраивать длину волны. Поэтому пока такие ЛСЭ успешно работают в инфракрасном (ИК), оптическом и ультрафиолетовом (УФ) диапазоне, но не эффективны даже для мягкого рентгеновского излучения, хотя есть идеи и перспективы совершенствования схемы ЛСЭосцилляторов для генерации жёсткого лазерного рентгеновского излучения в будущем [90, 92-94].

Для генерации лазерного излучения в рентгеновской области в настоящее время используются главным образом ЛСЭ-усилители на основе линейного ускорителя (ЛИНАК, или LINAC — LINear ACcelerator) с большим током и режим SASE в длинном ондуляторе [85, 95].

В режиме SASE (рис. 7) эффект лазерного излучения достигается при однократном проходе ультрарелятивистского электронного сгустка большой интенсивности через длинный ондулятор, который усиливает свою спонтанную эмиссию на несколько порядков величины без использования каких-либо оптических резонаторов.

В ЛСЭ-усилителе (в противоположность ЛСЭ-осциллятору) используется пучок электронов с очень высокой энергией, током в несколько ампер (несколько килоампер в импульсе) и очень длинный ондулятор (100 м и более). Мощное спонтанное ондуляторное излучение хорошо спрессованного электронного сгустка, возникающее на входе в ондулятор и генерируемое на протяжении всего пути через него, своим осциллирующим электрическим полем, подобно радиочастотному резонатору — ускорителю с автофазировкой, заставляет электроны сгустка (см. рис. 7) группироваться, выстраиваясь тонкими слоями микрометровой длины, и излучать когерентно.

На пути через ондулятор электронный пучок последовательно проходит три режима спонтанного излучения (см. рис. 7): 1) спонтанное ондуляторное излучение,



Рис. 7. Схема работы безрезонаторного ЛСЭ-усилителя в режиме SASE. Сгусток электронов в конце пути через ондулятор под действием спонтанного излучения следующих за ним электронных сгустков разбивается на микросгустки, электроны которых излучают когерентно с суммарной интенсивностью (мощностью), пропорциональной квадрату числа электронов. На выходе из ондулятора электронный пучок сбрасывается в поглотитель, а лазерное излучение используется по назначению.

2) самоусиление спонтанного излучения (SASE) по мере упорядочения и группировки электронов и 3) режим насыщения спонтанного излучения. На выходе из достаточно длинного ондулятора электронный сгусток оказывается разбитым на тонкие пластинки плотных микросгустков, отстоящих друг от друга на длину волны, и все эти сформированные микросгустки излучают когерентно на определённой длине волны. Длину волны излучения можно перестраивать путём изменения энергии ускорителя и магнитного поля ондулятора [77].

Рентгеновские лазеры на свободных электронах строятся на базе линейных ускорителей, рассчитанных на энергию электронов E = 5-20 ГэВ с большим импульсным током ($I_{\rm pic} \sim 3-10$ кА, $N_{\rm e} \sim 10^{10}$, $l_{\rm bunch} \sim 100$ мкм). К настоящему времени в мире уже действуют несколько РЛСЭ, источников когерентного излучения с яркостью на 10 порядков выше (рис. 5б), чем у самых ярких источников СИ третьего поколения [34–36, 72, 91, 96, 97].

Первым РЛСЭ стал введённый в эксплуатацию в 2007 г. рентгеновский лазер LCLS (Linac Coherent Light Source) в центре SLAC (Stanford Linear Accelerator Center, Стэнфорд, США) [88] длиной 3 км, работающий на обычном LINAC с энергией до 15 ГэВ, генерирующий когерентное излучение в диапазоне длин волн 1,5–25 Å импульсами длительностью от 500 до 10 фс с частотой 120 Гц [77].

Вторым в 2012 г. был введён в эксплуатацию рентгеновский источник SACLA (SPring-8 Angstrom Compact free electron LAser), необычно короткий (длиной всего лишь 0,7 км) японский XFEL [77, 89, 98, 99] на линейном ускорителе источника СИ SPring-8 (Япония) с энергией 8,5 ГэВ. Благодаря применению вакуумных ондуляторов с малым периодом и высокому качеству пучка в LINAC в этом ЛСЭ при столь скромной длине генерируется лазерно-подобное излучение с энергией от 4 до 20 кэВ ($\lambda_{min} = 0,6$ Å) с максимальной мощностью от 6 до 60 ГВт в импульсе длительностью около 10⁻¹⁴ с. Частота следования импульсов у SACLA пока 30 Гц, но при модернизации предполагается её увеличение до 60 Гц.

Третьим и крупнейшим в мире рентгеновским лазером на режиме SASE стал введённый в эксплуатацию в 2017 г. Европейский РЛСЭ (European-XFEL) в исследовательском центре DESY (Deutsches Elektronen-SYnchrotron, Гамбург, Германия), работающий на сверхпроводящем LINAC с энергией до 17,5 ГэВ, обеспечивающий диапазон длин волн 0,5-60 Å. Эта уникальная физическая установка [91] длиной 3,4 км работает с самым длинным сверхпроводящим линейным ускорителем (1,7 км), который выдаёт плотные сгустки ультрарелятивистских электронов в несколько длинных ондуляторов, где генерируются интенсивные импульсы лазерно-подобных рентгеновских лучей для экспериментов. Яркость излучения этой гигантской машины в импульсе составляет 5×10^{33} фотон c^{-1} мрад⁻² мм⁻² $(\Delta \lambda / \lambda = 0,1 \%)$ (рис. 5б). Он выдаёт ультракороткие рентгеновские вспышки с частотой 27000 Гц и по состоянию на 2018 г. является самым мощным источником когерентных рентгеновских лучей в мире [96].

В 2017 г. в Республике Корея был введён в эксплуатацию рентгеновский лазер PAL-XFEL (PAL — Pohang Accelerator Laboratory) (10 ГэВ, $\lambda_{min} = 1,0$ Å) длиной 1,11 км.

Общая ситуация с источниками СИ и рентгеновскими лазерами в мире на конец 2006 г. отражена в сводной таблице 6.12 книги [34-36] и в её разделах 2.8 и 2.9. За 11 лет после выхода в свет этой книги число источников СИ в мире не очень изменилось. Были демонтированы некоторые из устаревших синхротронов и введены в эксплуатацию почти все установки, отмеченные в таблице как строящиеся. Это шесть источников СИ третьего поколения на основе больших накопительных колец, расположенные в Австралии (Australian Synchrotron c кольцом на энергию 3 ГэВ), Англии (DIAMOND (DIpole And Multipole Output for the Nation at Daresbury), 3 ГэВ), Франции (SOLEIL (Source Optimisée de Lumiére d'Énergie Intermédiaire du LURE), 2,75 ГэВ), в исследовательском центре DESY в Германии (PETRA III, 6 ГэВ), Иордании (SESAME (Synchrotron-light for Experimental Science and Applications in the Middle East), 2,5 ГэВ), Испании (ALBA, 3 ГэВ), в Китае (Шанхайский источник СИ SSRF (Shanghai Synchrotron Radiation Facility), 3,5 ГэВ), на Тайване (Taiwan Photon Source, TPS, 3 ГэВ). Началось проектирование иранского источника СИ третьего поколения с энергией пучка 3 ГэВ (Iranian Light Source Facility (ILSF)) в Тегеране.

В этот период в состоянии строительства и оборудования находилось 12 разных лазеров на свободных электронах, многие из которых предназначены для излучения в диапазоне жёстких рентгеновских лучей, и четыре из них (рис. 56) уже введены в эксплуатацию [96] и поставляют для экспериментов фемтосекундное импульсное когерентное излучение. Как видно из рис. 8 и 56, благодаря строительству РЛСЭ за одно десятилетие XXI в. удалось увеличить яркость источников рентгеновских лучей почти в 10 млрд раз по сравнению с теми источниками, которые были разработаны и построены за предыдущие 120 лет.

Своим излучением источники СИ вместе с РЛСЭ способны удовлетворить самые смелые пожелания потребителей рентгеновских лучей. Однако эти машины имеют серьёзный недостаток — очень большие размеры и огромную стоимость как строительства, так и эксплуатации. Строительство и эксплуатация таких установок обычно требуют многомиллионных финансовых затрат и невозможны без участия государства или даже нескольких государств. Например, цена строительства и ввода в



Рис. 8. Исторический прогресс в яркости источников рентгеновских лучей от времени публикации открытия Рентгена до наших дней. Сравнение пиковой яркости разных источников рентгеновских лучей вплоть до лазеров на свободных электронах в режиме SASE (Европейский РЛСЭ, 2017 г.) с яркостью первой рентгеновской трубки (1885 г.). (График взят из [91]). Множители указывают, во сколько раз яркость источников нового поколения отличается от яркости источников предыдущего поколения.

действие Европейского ЛСЭ, в котором участвовали более десятка европейских стран [96, 100], составила 1,22 млрд евро (в ценах 2005 г.), в том числе 27 % расходов взяла на себя Российская Федерация как один из участников проекта.

Число источников СИ во всём мире ненамного превышает 50 установок и увеличивается медленно. Наконец, они являются экспериментальными установками коллективного пользования с избирательно ограниченным доступом и, как правило, не могут использоваться для оперативного решения научных и технических задач. Поэтому поиски более доступных альтернативных источников излучения с потребительскими характеристиками, похожими на синхротронное излучение или излучение рентгеновских лазеров, продолжаются.

3.4. Альтернативные источники рентгеновских лучей

В последние два-три десятилетия, помимо строительства новых источников СИ на основе накопительных колец и рентгеновских ЛСЭ на основе гигантских линейных ускорителей, разрабатывались и другие источники излучения высокой яркости с привлекательными потребительскими свойствами, но менее громоздкие, более дешёвые и доступные потребителям. Описание этих разработок можно найти, например, в разделе 2.9.4 книги [34– 36] и в публикациях [62, 63, 101–106]. Чаще всего эти перспективные источники базируются на взаимодействии релятивистских электронов с конденсированными средами разного типа, в которых генерируется тормозное или флуоресцентное излучение рентгеновского диапазона [103, 106], а в некоторых случаях — переходное и параметрическое [62, 104, 107] излучение. В большинстве случаев эти разработки не выходят за стадию действующих моделей, но и те, где достигли уровня коммерческого продукта, пока не завоевали заметной доли мирового рынка источников РЛ, на котором доминируют рентгеновские трубки и синхротронные источники.

Показательным примером доведённой до коммерческого продукта конструкции альтернативного источника РЛ со свойствами, сходными с синхротронным излучением, может служить серия компактных источников излучения MIRRORCLE, генерирующих жёсткое электромагнитное излучение. MIRRORCLE — это новый тип рентгеновского источника на базе компактного циклического ускорителя электронов, генерирующий импульсное излучение с характеристиками, похожими одновременно на излучение из крупномасштабного синхротрона и на излучение РТ. Эти источники сконструированы и производятся японской фирмой Photon Production Laboratory, Ltd. [106], которая в 2014 г. [108] выпускала четыре модели установок с энергиями электронов от 1 до 20 МэВ (1, 4, 6 и 20 МэВ) для использования на разных предприятиях: от машиностроения и материаловедения до медицины.

Устройство и технические характеристики этих аппаратов описаны их авторами и разработчиками [106, 109 – 111], а общую информацию о них можно найти в разделе 2.9.4 книги [34-36]. В этих малогабаритных установках используется метод генерации РЛ посредством взаимодействия пучка ультрарелятивистских электронов с твёрдым телом. MIRRORCLE состоит из инжектора электронов, микротронного ускорителя и синхротронного накопительного кольца сверхмалого диаметра (от 0,65 до 130 см в зависимости от энергии электронов [108]) с твердотельной мишенью на пути электронного пучка.

При сравнительно скромных размерах, общем весе менее 3 т для наиболее мощного варианта и возможности размещения в помещении площадью около 20–30 м² эти источники способны генерировать импульсное излучение в диапазоне от жёсткого ультрафиолета (EUV — Extreme UltraViolet) до жёсткого рентгеновского излучения



Рис. 9. Сравнение яркости излучения лабораторных импульсных источников MIRRORCLE двух модификаций (энергия электронов 20 и 6 МэВ) с яркостью рентгеновских генераторов с вращающимся анодом и с яркостью СИ из поворотных магнитов больших накопительных колец в Японии (Photon Factory и SPring-8). (По данным из [109].)

(рис. 9) с яркостью, сравнимой с излучением из поворотных магнитов источников СИ третьего поколения [108, 109], и выдавать его потребителям по нескольким каналам.

В разделе 2.9.3 книги [34-36] и в публикациях [112, 113] приведены примеры так называемых томсоновских лазерно-электронных источников РЛ, генерирующих яркое квазимонохроматическое излучение с помощью эффекта обратного комптоновского рассеяния (inverse Compton scattering) оптического лазерного луча на встречном пучке ультрарелятивистских электронов в малых циклических или линейных ускорителях. Эти источники генерируют рентгеновское излучение при столкновении релятивистских электронов с ИК-лазерными фотонами. В принципе данный метод позволяет создать довольно компактный по размерам источник импульсного рентгеновского излучения из комбинации тераваттного ИК-лазера с ускорителем электронов и/или малогабаритным синхротроном на энергию в несколько десятков МэВ [114, 115]. Например, промышленно выпускаемый в Германии компактный комптоновский лазерный источник такого типа с названием MuCLS (Munich Compact Light Source) [113] вполне может разместиться в лаборатории площадью около 150 м² и при этом будет выдавать пучок излучения, по интенсивности, геометрическим, поляризационным и временным характеристикам близкий к излучению из поворотного магнита в источнике СИ третьего поколения, который легко описывается и моделируется математически, в отличие от излучения РТ. Энергопотребление этой установки (около 80 кВт) по порядку величины сравнимо с наиболее мощными генераторами РЛ с вращающимся анодом. Яркость источника MuCLS, по оценкам авторов [113], равна 4.8×10^9 фотон с⁻¹ мрад⁻² мм⁻² ($\Delta \varepsilon / \varepsilon = 0.1$ %) для РЛ с энергией 25 кэВ.

3.5. Лазерно-плазменные генераторы рентгеновских лучей

В ряду альтернативных источников ярких РЛ особенно активно в последние два десятилетия велись разработки лазерно-плазменных (ЛП) источников рентгеновских лучей [95, 116, 117]. ЛП-метод генерирования РЛ уже сейчас даёт самое короткоимпульсное (длительностью от десятков фемтосекунд до аттосекунд) рентгеновское излучение, по интенсивности сравнимое с источниками СИ третьего поколения (рис. 10).

Но особенно ЛП-метод привлекает исследователей тем, что потенциально может в ближайшем будущем обеспечить построение малогабаритных линейных ускорителей электронов до энергий в десятки и даже сотни ГэВ и создание на их основе компактных РЛСЭ [71, 118-130] (см. например, проект EuPRAXIA¹ в статье [118] или сведения об этом проекте в Интернете на странице http:// www.eupraxia-project.eu/). РЛСЭ такого типа можно было бы разместить и эксплуатировать в обычной университетской лаборатории или в каком-либо учреждении, например, в госпитале.

обычных рентгеновских трубок и лазерно-плазменных источников рентгеновских лучей, в том числе из недавних экспериментов с ультракороткими импульсами "Femtosecond laser-solid interactions". Данные из обзора Джульетти и Джиззи [131]. Область обычных ЛП-источников соответствует излучению типичного для середины 1990-х годов плазменного источника с мишенью из металла (W или Au), облучаемой лазером со средней мощностью 100 Вт, с импуль- $\cos \sim 1$ Дж, ~ 10 нс при частоте повторения ~ 100 Гц. Области излучений ондуляторов, вигглеров и поворотных магнитов относятся к известным источникам СИ того же времени, таким как ESRF (Гренобль, Франция), ALS (Advanced Light Source, Национальная лаборатория им. Лоуренса в Беркли, США) и NSLS (National Synchrotron Light Source, Брукхейвенская национальная лаборатория, США).



Плотная плазма

Мишень

Рис. 11. Схема образования плазмы при воздействии лазерного импульса на твёрдую мишень. Возникающая плазма испускает различные ускоренные заряженные и нейтральные частицы (серые стрелки) и рентгеновские лучи (чёрные стрелки).

В рентгеновских ЛП-генераторах точечным короткоимпульсным источником рентгеновских лучей высокой яркости служит микроплазма, создаваемая локальным ударом светового импульса мощного оптического лазера по какой-либо мишени [132-136] (рис. 11), которой может служить как твёрдое, так и жидкое или газообразное вещество.

Рис. 10. Сравнение средней спектральной яркости источников СИ,



¹ Название проекта EuPRAXIA, созвучное с именем Евпраксия (греч. *проиветание*), на самом деле является аббревиатурой от "European Plasma Research Accelerator with eXcellence In Applications" — Европейский исследовательский плазменный ускоритель и его наилучшие применения.



Рис. 12. Рост достижимой пиковой интенсивности (плотности мощности) лазерных импульсов со времени изобретения лазера в 1960 г. Штриховые линии делят интенсивность на области, резко отличающиеся свойствами излучения и соответствующих типов плазмы. v_{osc} — скорость колебания электрона в поле излучения лазера. В выделенных областях указаны некоторые важные технические применения лазеров с соответствующей интенсивностью. СРА — Chirped Pulse Amplification — технология получения мощных коротких лазерных импульсов. (График взят из книги [136].)

Для генерации рентгеновских лучей лазерной плазмой необходимо подать на мишень короткоимпульсное излучение оптического лазера с интенсивностью (плотностью мощности) в импульсе > 10^{16} Вт см⁻². Современные лазерные технологии [129] вполне способны удовлетворить это условие, так как обеспечивают при фокусировке в малой области интенсивность импульса лазерного излучения выше 10^{22} Вт см⁻² (рис. 12).

Лазерно-плазменный метод генерации рентгеновских лучей нельзя назвать совсем новым. Известны давние попытки [137–139, 140, 141] получения и практического применения импульсного рентгеновского излучения из плазмы, в том числе создаваемой лазером. Более того, действующие экспериментальные установки для генерации рентгеновских импульсов посредством лазерной плазмы изготавливались и применялись в рентгеновских дифракционных исследованиях [139] уже в начале 1970-х годов, т.е. когда первые специализированные источники синхротронного излучения были только в проектах.

В то время яркие короткоимпульсные лазерно-плазменные источники РЛ пытались использовать для получения чётких мгновенных рентгенограмм пульсирующих биологических объектов в медицине и биологии (сердце, лёгкие и т.п.), а также для рентгеноспектральных и рентгеноструктурных измерений с разрешением во времени [140]. Но в последующие несколько десятилетий источники СИ на основе больших циклических ускорителей электронов [34–36, 67, 71], несмотря на громоздкость и дороговизну строительства и эксплуатации, по своему развитию и распространённости сильно опередили лазерно-плазменные источники РЛ. Это соотношение сил сохраняется и в наши дни, хотя есть основания ожидать, что оно вскоре может измениться в пользу ЛПтехнологий [118, 128, 130].

Развитие ЛП-источников тормозилось, главным образом, недостаточно высокими техническими характеристиками имевшихся в наличии оптических лазеров [102, 103, 119, 136, 142–144]. К началу XXI в. интерес к ЛП- источникам ультракоротких импульсов интенсивного рентгеновского излучения возобновился и стал быстро расти [65, 95, 101] в связи с увеличением потребности в структурных и спектральных исследованиях веществ с пикосекундным и фемтосекундным временным разрешением [95, 145-147] и благодаря достигнутым к этому времени новым успехам в лазерной технике (см. рис. 12) [119, 121, 125, 130]. К настоящему времени созданы [122, 125, 129, 148, 149] короткоимпульсные (пикосекундные и фемтосекундные) оптические лазеры большой мощности (мультитераваттные и даже петаваттные), пригодные для питания таких лабораторных лазерно-плазменных источников короткоимпульсного рентгеновского излучения, сравнимых по яркости с источниками СИ последних поколений. Главное, ЛП-источники РЛ привлекательны тем, что в десятки и сотни раз компактнее источников СИ на базе накопительных колец и во много раз дешевле, а значит, доступнее для исследователей. С ними реальной стала перспектива проведения исследований динамических процессов в институтских лабораториях или в производственных условиях, а не в труднодоступных центрах СИ. Наконец, благодаря последним достижениям в лазерной технике (см. рис. 12) появились возможности для экспериментальной реализации ряда уже разработанных идей, связанных с лазерной плазмой, в частности, создания миниатюрных мультигигаэлектронвольтных лазерных ускорителей электронов, а на их основе компактных рентгеновских ЛСЭ [118, 119, 124-126, 129, 130].

3.5.1. Лазерная плазма: свойства и генерация рентгеновских лучей. Лазерная плазма — это нестационарная плазменная среда, образующаяся при ионизирующем воздействии мощного лазерного излучения на вещество [67, 103, 126, 136, 142, 143, 150, 151]. Состоит она из смеси высокоэнергетических, вплоть до релятивистских энергий, электронов и полностью или частично ионизированных атомных остатков, при этом смесь в общем электрически нейтральна. Получается ЛП при оптическом пробое, например, в газовых средах (лазерная искра). Оптический пробой, сопровождающийся появлением лазерной плазмы, возникает при воздействии на мишень лазерного импульса электромагнитного излучения с плотностью мощности $\phi \approx 10^{11}$ Вт см⁻² в случае газа при атмосферном давлении или $\phi \approx 10^8 - 10^{11} \ \mathrm{Br} \ \mathrm{cm}^{-2}$ для испарения и лазерного пробоя паров твёрдой мишени (см. схему рис. 11).

Спектр электромагнитного излучения лазерной плазмы весьма сложен по энергетическому составу [67, 131, 140, 152, 153], геометрии распространения и поляризации из-за множества разных механизмов, дающих вклады в его формирование. Электромагнитное излучение плазмы формируется главным образом электронными взаимодействиями [67, 131]: 1) свободных электронов со свободными, 2) свободных со связанными, 3) связанных со связанными. Величина вклада того или иного механизма в спектр излучения зависит от температуры плазмы и типа мишени. В первом механизме быстро движущиеся свободные электроны, взаимодействующие с кулоновским потенциалом ионов плазмы, испускают непрерывный спектр электромагнитного излучения, что даёт так называемое тормозное излучение. Второй процесс, известный как рекомбинация, состоит в переходе электронов от исходных свободных состояний к связанным электронным состояниям и тоже создаёт квазинепрерывный электромагнитный спектр. Третий механизм излучения даёт линейчатый спектр в результате переходов между дискретными (связанными) уровнями ионизированных атомов. Если плазма выбита из твёрдой мишени, то часть разлетающихся электронов возвращается в эту мишень и, помимо собственного излучения, начинает испускать тормозное излучение и вызывать спектральные линии характеристического излучения, соответствующие химическим элементам мишени, как в рентгеновских трубках. Надо отметить, что тип и интенсивность электромагнитного излучения ЛП зависят от интенсивности импульса и длины волны возбуждающего лазера, что демонстрируется, например, в исследованиях [134, 154]. Спектральные характеристики ЛП-источников рентгеновских лучей можно регулировать, изменяя атомный номер Z материала мишени [131].

Режим генерации излучений лазерной плазмой условно делят на режим "высокой интенсивности" и режим "сверхвысокой интенсивности" [154]. Режим высокой интенсивности устанавливается, например, при интенсивностях лазерного импульса между 5 × 10¹⁴ и 10^{18} Вт см⁻² на длине волны 1 мкм. Режим с интенсивностью $\phi > 10^{18}$ Вт см⁻² будет режимом сверхвысокой интенсивности, а образующаяся под его воздействием лазерная плазма — релятивистской, поскольку электроны в ней получат релятивистские энергии. На самом деле граница интенсивности лазера, необходимой для перехода плазмы в релятивистский режим, зависит от длины волны: чем больше длина волны лазерного излучения, тем меньшая мощность требуется для возбуждения релятивистского режима. Например [130, 154], для эксимерного лазера с длиной волны 248 нм релятивистский переход будет при интенсивности 10^{19} Вт см⁻², тогда как для лазера с длиной волны 10,6 мкм (СО2-лазер) этот порог находится при существенно более низкой интенсивности 10¹⁶ Вт см⁻².

Развитие лазерной техники и нелинейной оптики [125, 154, 155] к концу XX в. (см. рис. 12) обеспечило появление лазерных систем сравнительно небольших габаритов, легко достигающих уровня сверхвысокой интенсивности, т.е. выдающих сфокусированные импульсы с интенсивностью $\phi > 10^{18}$ Вт см⁻², создающие *релятивистскую плазму*. Например [154, 156], ультракороткие лазерные импульсы с длительностью менее 10 фс и энергией порядка 1 мДж при фокусировке в пятно с размером, равным одной длине волны, могут давать интенсивности выше 10^{18} Вт см⁻², образуя плазму с релятивистским режимом генерации излучения.

Лазерно-плазменная генерация РЛ представлена двумя совершенно разными методами [101, 116]:

 генерация высших гармоник (метод HHG — laser High Harmonic Generation) [157], заключающаяся в переводе частоты излучения питающего лазера в высшие гармоники (длина волны лазерного импульса многократно сжимается при прохождении через плазменный канал, обычно в газовой среде); например, ИК-излучение лазера при определённых параметрах импульса и газовой среды может иметь высшую гармонику с длиной волны в области рентгеновского излучения [67, 158], при этом излучение остаётся когерентным;

 излучение электронами и ионами горячей плотной плазмы, которую вызывает импульс излучения питающего лазера (исходное излучение лазера преобразуется в тепло, а РЛ излучаются возбуждёнными частицами образовавшейся плазмы); в этом механизме рентгеновское излучение не испускается самим лазером, а исходит из горячей плазмы, создаваемой воздействием лазерного импульса на вещество [131, 136, 159], поэтому излучение некогерентно и имеет сложный спектр.

Основы теории и практика метода HHG и его современное состояние рассматриваются, например, в публикациях [67, 101, 116, 125, 131, 157, 158]. Метод 1) довольно легко реализуется пропусканием сфокусированного длинноволнового лазерного луча через капилляр, заполненный инертным газом пониженного давления [67, 95, 131, 157]. При этом укорачивается не только длина волны излучения, но и сжимается по времени лазерный импульс, достигая аттосекундных длительностей. Метод ННG интересен тем, что когерентное излучение питающего лазера преобразуется в когерентное же излучение высшей гармоники. Кроме того, для реализации механизма HHG не требуется чрезвычайно высокой интенсивности лазерного излучения, обычно высшие гармоники генерируются при интенсивностях лазера ниже 10¹⁶ Вт см⁻² [116, 154, 157]. Однако в этом механизме пока достигаются лишь длины волн вакуумного ультрафиолета и мягкого рентгеновского излучения с максимальной энергией фотонов порядка 1-2 кэВ. Поэтому для рентгеноструктурного анализа материалов и химических веществ метод ННG пока не очень подходит, так как в РСА обычно используется значительно более жёсткое излучение — рентгеновские лучи с длиной волны в диапазоне от 0,1 до 2,5 Å (энергия от \sim 5 до \sim 124 кэВ).

Пригодное для применений в РСА жёсткое рентгеновское излучение в ЛП-методах обычно генерируют методами типа 2), т.е. как излучение лазерной горячей плазмы. Для получения лазерной плазмы, способной давать рентгеновские лучи, требуется лазерное излучение чрезвычайно высокой интенсивности, гораздо более высокой, чем в методе HHG. Спектральные линии характеристических РЛ получаются в плазмах, создаваемых импульсами лазера с интенсивностью не менее 10^{16} Вт см⁻², а для получения достаточно интенсивного тормозного излучения с энергией фотонов в рентгеновской области требуется мощность лазера более 10^{17} Вт см⁻² [116, 131, 135, 152]. Такие огромные интенсивности света достигаются в малых объёмах путём сжатия разумного количества световой энергии в ультракоротком и идеально сфокусированном лазерном импульсе [154]. Например, типичные современные имеющиеся в продаже лазерные системы могут доставлять около 5 мДж световой энергии в импульсе длительностью ≤ 50 фс в пятно диаметром ~ 10 мкм, чего хватает для ионизации внутренней электронной оболочки атомов и генерации характеристических РЛ. Длительность получаемых при этом "монохроматических" импульсов рентгеновского характеристического излучения зависит от максимальной глубины проникновения высокоэнергетических электронов плазмы в мишень [116].

Существует множество схем построения лазерноплазменных генераторов электромагнитного излучения. Типичная принципиальная схема устройства ЛП-источника рентгеновских лучей показана на рис. 13 [160, 161].

В простейшем варианте для генерации рентгеновских лучей ЛП-методом [95, 101, 103, 131, 143] на металлическую мишень подаётся сфокусированный в пятно диаметром около 10 мкм достаточно мощный короткий



Рис. 13. Схема экспериментального лазерно-плазменного источника РЛ для XRD-измерений [160, 161]. Плазма возбуждается титан-сапфировым ИК-лазером (длина волны около 800 нм) с длительностью импульсов 35 фс. Перемотка мишени (медной ленты толщиной 20 мкм) обеспечивала свежий неповреждённый участок поверхности для каждого выстрела лазера и высокую стабильность источника РЛ. Лазерный луч фокусировался на мишень в пятно диаметром около 10 мкм, создавая интенсивность света около 10¹⁸ Вт см⁻². Генерируемые РЛ из фокуса монохроматизировались и собирались рентгеновской оптической системой (фокусирующее зеркало Монтеля), расположенной перед образцом, направлялись на образец и после дифракции регистрировались координатным детектором. Согласно измерениям [161], в полную сферу 4π стерадиан данный источник излучал 4×10^{10} фотон c⁻¹ с энергией Cu Ka (8,04 кэВ), а рентгеновская оптика из этого потока отбирала и доставляла в пятно диаметром менее 200 мкм на месте положения исследуемого образца $\approx 10^{6}$ фотон $c^{-1}.$

(наносекундный, пикосекундный или ещё более короткий) лазерный импульс, который вызывает испарение вещества с поверхности мишени, электрооптический пробой возникающего пара и образование короткоживущей микроплазмы [67, 136, 150, 151] с высокой плотностью и высокой кинетической энергией электронов.

Для генерации рентгеновских лучей ЛП-методом обычно используют лазеры с импульсами длительностью от 10^{-13} до 10^{-9} с и энергией несколько десятков джоулей, сфокусированными в пятно диаметром 10-100 мкм. При таких условиях получается микроскопический плазменный источник РЛ с общей яркостью порядка 10^{17} BT cm⁻² cp⁻¹, пиковая яркость которого в спектральной полосе шириной 0,01 % может достигать 10^{19} фотон с⁻¹ мрад⁻² мм⁻² [131], т.е. превышает яркость излучения рентгеновских трубок и приближается к яркости источников СИ [72], как видно из рис. 10. ЛП-источники рентгеновских лучей обычно имеют размер излучающей области менее 100 мкм, сверхмалую длительность импульсов [67] и чрезвычайно высокую яркость [152], поэтому довольно часто находят практическое применение в рентгеновских исследованиях с разрешением по времени [101].

Надо отметить, что устройство, похожее на показанное на рис. 13, использовалось для генерации РЛ и в гораздо более давней работе П. Малоци с соавторами [139]. В этой работе ЛП-генератор работал на излучении неодимового лазера. Сначала, чтобы испарить и ионизировать материал вблизи поверхности мишени, на неё подавался короткий лазерный предварительный импульс с энергией 1 Дж длительностью 10 нс, сфокусированный в пятно диаметром 100-200 мкм, несущий плотность мощности 10^{11} Вт см⁻², а вслед за этим лазер ударял в созданную низкотемпературную плазму основным импульсом ~ 100 Дж, 1 нс, несущим плотность мощности 10^{14} Вт см⁻² в пятно того же размера, 100-

200 мкм. В этом случае РЛ из плазмы получались в результате таких процессов, как торможение ускоренных высокоэнергетических электронов в плазме, рекомбинация плазменных ионов, линейчатое характеристическое излучение атомов твёрдой мишени, бомбардируемых быстрыми электронами плазмы.

В некоторых случаях в качестве мишени ЛП-источников РЛ используют жидкости [64, 162] или расплавленный металл. Например, в работе [152] мишенью служила жидкая ртуть, которая не повреждается лазером, не загрязняет поверхность вакуумной камеры и оптику продуктами лазерной абляции и позволяет источнику стабильно функционировать длительное время.

Задающими генераторами в импульсных ЛП-источниках рентгеновских лучей, иногда применяемых для рентгеновских исследований с разрешением по времени [64, 95], в последнее время чаще всего служат мощные титан-сапфировые ИК-лазеры (длина волны около 800 нм) с длительностью импульсов 30–50 фс, следующих с частотой 1 кГц [152, 160, 161, 163] (см. рис. 13).

На практике для генерации РЛ лазерно-плазменным методом иногда применяют лазеры с мощностью, в тысячи раз большей, чем указанная на рис. 13, в результате чего и достигается яркость излучения, показанная на диаграмме рис. 10. Например, группа исследователей в экспериментах в Лазерном центре Лаборатории Резерфорда – Эплтона (Англия) [164] для генерации рентгеновских лучей из лазерной плазмы использовала мощный петаваттный лазер Vulcan с импульсами длительностью 0,9–1,2 пс и энергией около 80 Дж, сфокусированными в пятно диаметром 10 мкм на расположенной в вакуумной камере мишени из танталовой фольги. Тормозящиеся в мишени электроны лазерной плазмы в этом эксперименте генерировали РЛ и даже гамма-лучи.

Лазерно-плазменные источники сегодня способны давать самые короткие импульсы рентгеновского излучения, вплоть до аттосекунд [95]. Длительность рентгеновских импульсов, генерируемых ЛП-источниками, определяется не только длительностью лазерных импульсов, но и энергией лазера, и толщиной мишени [152]. При толщине мишени порядка 10 мкм возбуждаемое электронами лазерной плазмы характеристическое рентгеновское излучение длится около 100 фс даже при длительности лазерного импульса 30–50 фс.

Что касается эффективности конверсии энергии лазера в рентгеновское излучение в ЛП-генераторах, то, как выяснилось уже в первых попытках практического использования этого излучения, она зависит от ряда факторов, не всегда связанных с мощностью лазера, со средой или с материалом мишени. Например, предварительный стимулирующий плазму лазерный импульс [139], предшествующий основному мощному лазерному удару по твёрдой мишени, может на несколько порядков увеличить интенсивность рентгеновского излучения [161, 165]. В экспериментах [139] благодаря предварительному импульсу удалось получить эффективность преобразования около 25 %. Конечно, эта оценка относится к полной интенсивности во всём интервале рентгеновского спектра, тогда как эффективность преобразования энергии лазерного импульса в линейчатое характеристическое излучение, как и в рентгеновских трубках, оказывается гораздо ниже (например, около 10^{-5} в работах [103, 161, 166] или 10⁻³ в работе [167]) просто в силу особой физической природы возникновения излучения этого типа. В исследовании [141] установлено, что в ЛП-источниках с мишенями из элементов с атомными номерами около 30 в рентгеновское излучение может превращаться около четверти поглощённой энергии лазерного импульса, что согласуется с данными [139].

Эффективность использования РЛ из обычных ЛП-источников примерно такая же, как и при работе с рентгеновскими трубками, рассмотренными нами выше. Излучаемый плазменным разрядом рентгеновский импульс является изотропным, т.е. не имеет направленности и равномерно рассеивается в телесный угол 4 пср. Поэтому даже при использовании самых широкоугольных коллиматоров, например поликапиллярных линз Кумахова с углом захвата лучей более 20°, рассматриваемых далее в обзоре, собранное излучение составляет лишь доли процента от примерно 10⁹ рентгеновских фотонов Кα, испускаемых за импульс ЛП-источником с твёрдой мишенью. Остальное излучение рассеивается в пространстве, а половина его поглощается мишенью. Однако в случае ЛП-генераторов проблема повышения эффективности источника РЛ решается гораздо проще, чем в рентгеновских трубках. Способом повышения эффективности ЛП-генераторов РЛ и почти полного использования генерируемых ими фотонов может быть перевод процесса генерации в релятивистский режим, где имеет место эффект самоколлимации излучения электронов, как было показано при обсуждении источников СИ в разделах 3.1, 3.2 данного обзора.

Испускаемое релятивистскими электронами излучение в соответствии с релятивистским эффектом Доплера оказывается направленным по ходу излучающего заряда и самоколлимированным в конусе с углом раствора $1/\gamma$, где γ — релятивистский фактор Лоренца (4). В результате такой направленности излучения релятивистских источников, например, яркость пучков синхротронного излучения на много порядков выше яркости излучения рентгеновских трубок. Оказалось, что переходом в релятивистский режим также можно повысить эффективность использования излучения и ЛП-источников, причём с несравненно меньшими затратами, чем при переходе от рентгеновских трубок к СИ из накопительных колец.

3.6. Лазерно-плазменные ускорители и рентгеновские лазеры на свободных электронах

В начале раздела 3.5 отмечалось, что главной причиной всеобщего интереса к ЛП-методам генерации РЛ является перспектива создать с помощью этого метода миниатюрные рентгеновские лазеры взамен строящихся сегодня гигантских РЛСЭ, рассмотренных в разделе 3.3. Теория и практика лазерно-плазменного ускорения электронов до ультрарелятивистских энергий в последние три десятилетия активнейшим образом обсуждается в научной литературе [119, 121, 124–126, 129, 130, 131, 156, 168–170] вместе с перспективами использования этих физических принципов для создания в будущем "настольных" рентгеновских ЛСЭ и компактных ускорителей и коллайдеров на энергии больше 100 ГэВ.

Почти сорок лет назад, в 1979 г., Таджима и Доусон [168] предложили и обосновали метод лазерно-плазменного ускорения электронов (LWFA = Laser WakeField Acceleration) до релятивистских энергий полем релятивистской плазменной волны, образующейся в следе проходящего через плазму интенсивного лазерного импульса. Но для практической реализации этой красивой идеи в то время не было технических средств, способных выдавать лазерное излучение нужного качества (импульсы длительностью < 100 фс с интенсивностью > 10^{17} Вт см⁻²). В последние годы XX в. такие средства были созданы [126, 130, 136, 154], стали доступными, и в начале XXI в. активизировались научно-технические разработки и проекты по строительству ЛП-ускорителей и рентгеновских лазеров на их основе [102, 118, 122, 123, 126–130, 170, 171].

Из множества механизмов ЛП-ускорения заряженных частиц [124] наиболее развитой и чаще всего используемой на данный момент является схема, основанная на ускорении электрическим полем, возникающим в результате пространственного разделения ионов и электронов в плазме. В предложенном Таджимой и Доусоном [168] принципе LWFA ускорения электронов ЛП-взаимодействие происходит в релятивистском режиме, когда плазменная волна возбуждается лазерным импульсом с интенсивностью $\ge 10^{18}$ Вт см⁻². При переходе в релятивистский режим в лазерном излучении сильно повышается роль напряжённости магнитной составляющей электромагнитной волны [124], и связанная с ней пондеромоторная сила возрастает до уровня, достаточного для выталкивания электронов из зоны высокой интенсивности импульса. Например [126], при интенсивности 10¹⁹ Вт см⁻² на длине волны 1 мкм пондеромоторный потенциал достигает 1 МэВ. В этом режиме световое давление лазерного импульса вытесняет все плазменные электроны из зоны высокой интенсивности, но практически не смещает тяжёлые ионы. В результате такого разделения зарядов в плазме рядом с лазерным импульсом образуется сильно положительно заряженная полость ("пузырь"), которая наподобие кильватерной волны следует за лазерным импульсом, движущимся со скоростью света, и тянет за собой прилипшие электроны плазмы (рис. 14).

Эта кильватерная волна создаёт за лазерным импульсом в плазме движущееся продольно электрическое поле [124, 156, 168], формирующее крутой ускоряющий градиент, который для типичных плотностей электронов плазмы ($10^{18} - 10^{19}$ см⁻³) может превышать 100 ГВ м⁻¹, превосходя допустимое ускоряющее напряжение радиочастотных ускоряющих резонаторов обычных ускорителей электронов на 3–4 порядка [125, 156].



Рис. 14. Механизм LWFA ускорения электронов плазменной кильватерной волной лазерного импульса. Схема распространения лазерного импульса релятивистской интенсивности в плазме. В следе импульса образуется безэлектронная полость (bubble), заполненная положительными ионами, которая, следуя за импульсом, чрезвычайно сильным электрическим полем тянет за собой и ускоряет "прилипающие" электроны плазмы.

Электроны могут быть ускорены лазерно-плазменной кильватерной волной (механизм LWFA) до 1 ГэВ на миллиметровых или сантиметровых расстояниях [120, 124], в то время как для достижения такой же энергии в обычных ускорителях потребуется несколько десятков метров. Для ускорения электронов обычными радиочастотными резонаторами до энергий в десятки гигаэлектронвольт строятся ускорители многокилометровой длины [88, 91].

Сила, создаваемая в плазме световыми импульсами с ультрарелятивистской интенсивностью, уже неоднократно использовалась для ускорения пучков электронов до энергий в миллионы электронвольт на микрометровых расстояниях [156] и до нескольких гигаэлектровольт в плазменном канале длиной несколько сантиметров [102, 120, 122, 123, 125, 127]. Моделирование показывает [122], что при доступной сегодня лазерной технике в плазменном канале длиной около 1 м при плотности плазмы 10¹⁷ см⁻³ электронный пучок может быть ускорен до энергии 10 ГэВ лазерными импульсами длительностью 50-200 фс с энергией 30-40 Дж, сфокусированными до диаметра 50-100 мкм. Например, с помощью технологии LWFA, используя плазменный волновод длиной 9 см, специалисты из Национальной лаборатории Лоуренса в Беркли (Калифорния, США) продемонстрировали схему, которая позволила создать высококачественный электронный пучок с энергией 4,2 ГэВ [123], который обычно получают на гигантских синхротронах с размерами больше футбольного поля. Такой результат достигнут вследствие оптимизации параметров эксперимента, особенно состояния и плотности плазмы, обеспечивающей прохождение лазерного импульса по всей длине капилляра.

3.7. Перспективы рентгеновских лазеров на свободных

электронах на основе лазерно-плазменного ускорителя Уже около 10 лет назад была продемонстрирована возможность получения коллимированного короткоимпульсного (~ 10 фс) ондуляторного излучения из электронных пучков, ускоренных лазерно-плазменным методом [172]. Эксперимент проводился при сравнительно низкой энергии ЛП-ускорения и с довольно коротким ондулятором. Длина ускорителя была 1,5 см и обеспечивала электронный пучок с энергией ~ 210 МэВ. Этот пучок при пропускании сквозь ондулятор длиной 30 см генерировал электромагнитное излучение, состоящее из двух пиков ондуляторного излучения и пика коротковолнового края (основного пика на длине волны ~ 18 нм, пика второй гармоники около ~ 9 нм и высокоэнергетического края при ~ 7 нм). Это, конечно, было очень мягкое рентгеновское излучение, и оно не было когерентным. Однако данный эксперимент впервые показал вполне реальную возможность в ближайшем будущем создать рентгеновский ЛСЭ с достаточно жёстким рентгеновским излучением на базе ЛП-ускорителя более высоких энергий с высоким качеством электронного пучка в сочетании с ондулятором подходящей длины. Такой РЛСЭ общей длиной менее 30 м [173], питаемый оптическим лазером, сможет уместиться, например, в университетской лаборатории и стать отличной компактной альтернативой нынешним многокилометровым РЛСЭ, таким как LCLS или Европейский РЛСЭ.

Главным препятствием для использования ЛП-ускорителя в лазере на свободных электронах до сих пор было недостаточно высокое качество электронного пучка, в частности, большие поперечные эмиттансы [174] электронных пучков, получаемых методом LWFA. Но теоретическими исследованиями именно в работе [174] было найдено средство преодоления этой трудности. А в ноябре 2015 г. стартовал проект "Horizon 2020 EuPRAXIA" инновационно-исследовательской программы "Горизонты Евросоюза 2020" (European Union's Horizon 2020) с главной задачей разработать технический проект "Европейского исследовательского плазменного ускорителя и его наилучших применений" [118]. В результате выполнения этого проекта в октябре 2019 г. должен быть представлен концептуальный отчёт о конструкции компактной и экономически эффективной европейской физической установки — первого в мире высокоэнергетического лазерно-плазменного ускорителя, который может обеспечить пучки электронов с энергией в десятки и сотни гигаэлектронвольт высокого качества, и обосновать области его применений. Фактически в ходе проекта оптимизируется и совершенствуется метод LWFA плазменного ускорения для получения электронных пучков, по качеству пригодных для эффективной реализации лазерного излучения по механизму SASE FEL.

Данный проект получил финансирование от инновационно-исследовательской программы "European Union's Horizon 2020" по гранту № 653782. Финансирование объёмом в 3 млн евро было предоставлено 16 лабораториям и университетам из пяти стран-членов EC в рамках программы "Горизонты Евросоюза 2020" [118]. К ним присоединились ещё более 20 заинтересованных ассоциированных участников, которые вносят в проект дополнительный вклад в натуральной форме. Авторы и исполнители этой программы надеются успешно подготовить конструкторский проект EuPRAXIA и представить его для получения финансирования технического воплощения от Европейского форума по стратегическим научным исследованиям (ESFRI, European Strategy Forum on Research Infrastructures) в 2020 г. Это очередной важный шаг от экспериментов, доказывавших работоспособность принципа и технологии, к реальным сверхкомпактным ускорителям для передовых рубежей науки, промышленности, медицины и энергетики.

4. Отражательная оптика для транспортировки пучков рентгеновских лучей

Сильнейшее влияние на развитие источников рентгеновских лучей, как традиционных, так и альтернативных, оказало появление на рубеже тысячелетий новой отражательной рентгеновской оптики.

Произвести много фотонов для рентгеновского зонда, т.е. получить максимальную интенсивность первичного пучка РЛ, — очень важная задача рентгеновской техники, но не менее важно без потерь доставить эти лучи к объекту зондирования. Эту задачу должна выполнять рентгеновская оптическая система дифрактометра или спектрометра. Долгое время на рентгеновских дифрактометрах не было никакой оптики, кроме коллимирующих щелей и дифракционного монокристального монохроматора, которые лишь сильно понижали интенсивность излучения, генерируемого в РТ [17, 49, 175]. С наступлением "эпохи синхротронного излучения" в дифрактометрических станциях на синхротронном излучении в 1980-х годах вдобавок к щелевой оптике стали широко применяться рентгеновские зеркала полного внешнего отражения для коллимирования и фильтрации пучков излучения [34–36, 81]. Однако они имели слишком большую длину и не могли использоваться в лабораторных дифрактометрах.

Ситуация сильно изменилась в самом конце XX в. с созданием технологий изготовления высокоэффективных рентгеновских отражателей на основе *многослойных тонкоплёночных структур* (МТПС) [21, 24, 25, 176, 177, 186] и капиллярной стеклянной оптики [23, 31, 178–185]. Эти рентгеновские оптические элементы при малых размерах оказались способны собирать расходящиеся РЛ в пределах довольно широких телесных углов, концентрировать их и передавать рентгеновские фотоны практически без потерь на большие расстояния.

Отражательные рентгеновские оптические элементы в виде тонкоплёночных многослойных коллимирующих и фокусирующих отражателей разной формы, а также стеклянной капиллярной оптики в последнее время включаются в состав промышленно выпускаемых источников рентгеновских лучей [75, 175, 184, 187] и встраиваются в дифрактометры [31, 188], спектрометры и прочие рентгеновские установки, где они помогают получать необыкновенно яркие пучки РЛ из лабораторных РТ и разных микрофокусных источников РЛ. Сегодня промышленно выпускаются рентгеновские оптические элементы, способные формировать параллельные, расходящиеся под определённым углом или сфокусированные в 2D и 3D измерениях яркие пучки РЛ, применимые в разных схемах рентгеновской дифрактометрии и рентгенографии.

4.1. Физические принципы

отражательной рентгеновской оптики

Отражательно-интерференционная рентгеновская оптика на основе МТПС, монокапиллярная и поликапиллярная отражательная оптика по сути используют одно и то же явление, свойственное рентгеновским лучам, — эффект внешнего отражения. Все три направления рентгеновской оптики начали активно развиваться в 1980-е годы и достигли уровня промышленных изделий на рубеже XX – XXI вв. Монокапиллярные коллиматоры и поликапиллярные линзы эксплуатируют эффект полного внешнего отражения (ПВО), т.е. полностью пропускают рентгеновские лучи, падающие на внутреннюю поверхность капилляра под углом скольжения θ меньше критического ($\theta \le \theta_c$) угла ПВО (рис. 15), как в случае рентгеновских зеркал (см. например, [72] или разделы 6.8– 6.10 в книге [34–36]).

Эти устройства рентгеновской оптики являются *ахроматическими* рентгеноводами, т.е. полностью пропускают весь спектр с длинами волн λ , для которых выполняется условие $\theta \leq \theta_c$, где

$$\theta_{\rm c} \approx 0.092\lambda\sqrt{\rho}$$
 (5)

Здесь θ выражается в градусах, λ — в Å, ρ — в г см⁻³.

В рентгеновских отражателях на основе МТПС [186], многослойных рентгеновских зеркалах, эффект внешнего отражения используется в сочетании с интерференцией РЛ, отражённых от разных слоёв структуры. В отличие от монокапиллярных и поликапиллярных рентгеново-



Рис. 15. Отражательная способность рентгеновских зеркал из материалов разной плотности (кремний и платина) в зависимости от угла скольжения рентгеновских лучей (излучение с энергией 10 кэВ, $\lambda \approx 1,24$ Å). (Данные из статьи [189].)

дов, это *монохроматические* оптические элементы, пропускающие РЛ с определённой длиной волны в зависимости от угла скольжения и параметров МТПС.

4.2. Многослойные тонкоплёночные рентгеновские отражатели

Разработанная в 1980-х годах технология изготовления МТПС позволила создать многослойные рентгеновские отражатели почти с единичным коэффициентом отражения, как у зеркал ПВО, но с углом отражения в десятки раз больше, чем у однослойного зеркала. МТПС изготовляются методом магнетронного напыления чередующихся аморфных слоёв нанометровой толщины из материалов с сильно различающейся атомной массой (подробнее см. раздел 3.3.4 в книге [34–36]).

Простейшая МТПС, схематически изображённая на рис. 16, характеризуется периодом идентичности *d*, который чаще всего бывает в пределах 2–6 нм и при изготовлении выдерживается с отклонением не более 1 %. Обычно отражателями рентгеновских лучей служат слои из тяжёлых элементов (W, Ni, Mo...), а в качестве прослойки используются лёгкие элементы или их соедине-



Рис. 16. Схема отражения РЛ от многослойной тонкоплёночной структуры с периодом идентичности *d*.

ния (C, Si, B₄C...). Эти отражатели работают в режиме падения РЛ под углами скольжения θ , существенно превышающими θ_c — критический угол ПВО (вплоть до нескольких градусов), поэтому имеют длину в десятки раз меньше, чем у плоских однослойных рентгеновских зеркал.

Принцип действия рентгеновского отражателя на основе МТПС (см. рис. 16) заключается в сочетании эффекта зеркального внешнего отражения РЛ и интерференционного усиления волн от последовательных отражающих слоёв тонкоплёночной структуры. Как можно видеть на рис. 15, коэффициент зеркального отражения РЛ от гладких поверхностей *при углах скольжения* $\theta > \theta_{c}$ резко падает, но не становится нулевым даже при углах в несколько градусов (его величина порядка $10^{-3} - 10^{-4}$ остаётся значимой). МТПС благодаря своей многослойности (обычно около 100 пар слоёв) и периодичности, при выполнении брэгговского условия ($n\lambda = 2d \sin \theta$), позволяют путём конструктивных интерференций существенно (пропорционально квадрату числа пар слоёв) повышать интенсивность слабых отражений. При этом МТПС действует как кристалл-монохроматор, усиливая лишь узкую (квазимонохроматическую) полосу из спектра падающих РЛ, длина волны которой определяется периодом идентичности d структуры и углом θ , удовлетворяющим брэгговскому условию.

При достаточно большом числе пар слоёв в отражателе коэффициент отражения лучей с выбранной длиной волны в идеальном случае может быть почти 100 %, хотя из-за несовершенства межслойных границ и поглощения рентгеновских лучей в структуре на практике он редко достигает 90 % (см. [34–36], раздел 3.3.4.1). Очевидно, что плоские МТПС являются *монохроматорами* РЛ с эффективностью, близкой к единице (см. примеры в разделе 6.10 книги [34–36]), в отличие от однослойного зеркала ПВО, являющегося *ахроматическим* отражателем, т.е. отражающим весь спектр падающего на него излучения.

МТПС могут изготавливаться с определённой формой кривизны и с меняющейся по длине структуры величиной периода *d* (рис. 17). Такие МТПС с переменным по длине периодом (см. [21, 190, 191]) называют рентгеновскими зеркалами Гёбеля. Гёбелевское зеркало действует как *фокусирующий* брэгговский отражатель [21]. Оно собирает своей широкой апертурой большое число фотонов, расходящихся от источника РЛ, отбирает фотоны с энергией, соответствующей их углу отражения и параметрам структуры согласно брэгговскому условию, и перенаправляет их на образец сфокусированным или коллимированным пучком (см. рис. 17).



Рис. 17. Принцип гёбелевского зеркала (МТПС с переменным периодом идентичности *d*). Схема фокусировки и коллимирования пучка рентгеновских лучей от точечного или микрофокусного источника соответственно эллиптической (а) и параболической (б) многослойными тонкоплёночными структурами с градиентом толщины *d* пар слоёв по длине.

Коэффициент отражения подобных структур может быть на десятки процентов выше, чем у фокусирующих монокристальных монохроматоров, а входная апертура шире в несколько раз, что обеспечивает получение с помощью МТПС значительно большего числа монохроматических фотонов в коллимированном пучке.

Обычное гёбелевское зеркало (см. рис. 17) изначально предназначено для коллимирования пучка РЛ только в одном направлении. Для фокусировки РЛ по двум направлениям предложено использовать два гёбелевских зеркала, смонтированных перпендикулярно друг другу, как показано на рис. 18.

Такие отражатели часто называют многослойными зеркалами Монтеля. Рентгеновские оптические элементы этого типа, созданные компанией Osmic (США) под маркой Confocal Max-FluxTM [192], с начала 2000-х годов стали серийно производиться и продаваться, например, компанией Rigaku Innovative Technologies (США [25] (см. https://www.rigakuoptics.com/multilayers/#ovonyx). Отражатели Гёбеля и их комбинации в геометрии Монтеля изготавливаются также немецкой компанией Incoatec в кооперации с фирмой Bruker AXS (Германия) корпорации Bruker [193].

Современные технологии получения МТПС обеспечивают нанесение структур с продольным градиентом толщины пар слоёв на искривлённые специальным образом подложки (рис. 19) и позволяют таким образом изготавливать двумерные и трёхмерные коллиматоры. Например, французская компания Xenocs [176] производит и поставляет тороидальные МТПС-отражатели своей разработки под маркой Xenocs FOX3D.

МТПС-оптика однократного отражения [26, 176] показанная на рис. 19, обеспечивает более однородный отражённый пучок, чем системы двукратного отраже-



Рис. 18. Зеркало Монтеля. Схема двумерно фокусирующего оптического элемента Confocal Max-FluxTM из двух скрещенных МТПС с градиентами периода по длине структур [192].



Рис. 19. Схематическое изображение многослойного тонкоплёночного зеркала FOX3D CU 14_39Р производства компании Xenocs в форме эллипсоида вращения [176].



Рис. 20. Транспортировка рентгеновских лучей по стеклянному рентгеноводу путём зеркального отражения от стенок капилляра. (а) Луч А, входящий в трубку под углом $\theta \le \theta_c$, будет полностью отражаться от стенок и распространяться вдоль цилиндрической трубки без поглощения, последовательно отражаясь от её внутренней поверхности. Луч В, входящий под углом $\theta > \theta_c$, зеркально отразиться не может, поэтому проникнет в стенку трубки и поглотится в ней. Из схемы следует, что без поглощения по данной трубке будут распространяться все лучи, лежащие в пределах угла с раствором $2\theta_c$. (б) Ход лучей, удовлетворяющих условию $\theta \le \theta_c$, в изогнутом волноводе/рентгеноводе.

ния зеркалами Монтеля (см. рис. 18). При соответствующем многослойном напылении на подложку сложной формы активная область зеркала увеличивается до половины эллипсоида вращения, в результате чего телесный угол сбора излучения возрастает до 10^{-3} ср (конус с углом $\approx 1.8^{\circ}$).

Параболические гёбелевские зеркала в последние годы активно применяются в рентгеновских дифрактометрах для формирования ярких пучков параллельных лучей, необходимых в исследованиях поверхности и тонких плёнок методом дифрактометрии скользящего пучка (см. например, [194]) и в ряде других дифракционных измерений, проводимых с использованием геометрии параллельного пучка [26]. Например, использование параболического многослойного отражателя позволило резко улучшить характеристики и уменышить габариты рентгеновских дифрактометров для измерений методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS) [25, 193, 195].

4.3. Капиллярная рентгеновская оптика

Замечательной и довольно дешёвой альтернативой плоским рентгеновским зеркалам оказались стеклянные капиллярные трубки, которые вполне встраиваются в лабораторные рентгеновские дифрактометры. Принцип транспортировки пучков РЛ по тонким стеклянным трубкам посредством зеркального отражения от гладких внутренних стенок уже давно был опробован на практике [139]. Схематически этот принцип изображён на рис. 20.

Любой рентгеновский луч, попадающий внутрь стеклянной трубки (рис. 20а) при угле скольжения меньше критического угла ПВО θ_c , будет *многократно* отражаться от гладких внутренних поверхностей без потери интенсивности. Таким способом можно передавать пучок излучения на расстояние в десятки сантиметров или концентрировать пучок лучей, уменьшая его сечение постепенным сужением трубки, либо изменять направление его распространения плавным изгибом канала (рис. 20б).

Малоцци с соавторами [139] экспериментировали с мягкими РЛ с энергией 1 кэВ, которые имеют довольно большой критический угол отражения от стекла ($\theta_c \approx 1,5^\circ$). В этих опытах рентгеновские лучи от ЛП-источника излучения передавали по трубке с диаметром канала 8 мм на расстояние до 163 см уже в самом начале 1970-х годов.

Позднее, в 1976 г., авторы публикации [196] экспериментально проверили возможность транспортировки на большие расстояния более жёстких РЛ (с энергиями 5,9 и 14,4 кэВ — линии гамма-излучения изотопа ⁵⁵Fe) по трубчатым рентгеноводам с изгибами. В своих опытах они использовали кольцевую сборку из комбинации прямых и изогнутых стеклянных трубок с внутренним диаметром ~ 9 мм, по которым передавали РЛ на расстояние до 7,3 м. Измеренная эффективность транспортировки фотонов с энергией 14,4 кэВ в этом эксперименте составляла около 80 %. Потери были связаны в основном с фотоэлектрическим поглощением в стекле изза шероховатости поверхности канала. В дальнейшем в течение более 10 лет к транспортировке РЛ по стеклянным трубкам заметного интереса не проявлялось.

Интерес к стеклянной рентгеновской капиллярной оптике возобновился во второй половине 1980-х годов, причём разработка оптики пошла двумя параллельными курсами: по пути поликапиллярных линз [22, 178, 180, 184, 185, 188, 197, 198] и по пути монокапиллярных коллиматоров [23, 183, 199–201].

4.3.1. Поликапиллярные рентгеновские линзы. Забытая и возникшая вновь идея использовать стеклянные капилляры в качестве рентгеновских волноводов, позволяющих каналировать рентгеновские фотоны, поворачивать их пучок на значительные углы путём многократных последовательных зеркальных отражений от стенок плавно изогнутой стеклянной трубки и даже сжимать пучок, если он каналирует по медленно сужающемуся капилляру, была снова рассмотрена экспериментально и теоретически². Новые физические расчёты [202, 203] подтвердили возможность транспортировки РЛ по стеклянной трубке с искривлением (рис. 20б) вплоть до нескольких десятков градусов (10°-30°) с коэффициентом пропускания в несколько десятков процентов. На этом основании была сформулирована [202] идея создания рентгеновских линз из пучков изогнутых специальным образом стеклянных капилляров. Далее, усилиями М.А. Кумахова с сотрудниками, была разработана технология изготовления стеклянных монолитных блоков, представляющих плотную упаковку капилляров с

² Удивительным в этой истории является то, что исследователи, и не только российские, снова обратились к проблеме транспорта РЛ по стеклянным трубкам, в том числе изогнутым, "с чистого листа", будто по этой теме за десять лет до них и не было публикаций в знаменитых международных физических журналах (*Appl. Phys. Lett.*, *J. Appl. Phys., J. Opt. Soc. Am.*), в которых была экспериментально и теоретически подтверждена возможность поворота РЛ на большие углы и их транспортировки на большие расстояния с очень малыми потерями интенсивности.



Рис. 21. Схема действия поликапиллярных фокусирующей (а) и коллимирующей (б) рентгеновских линз (линза и полулинза Кумахова). Линзы характеризуются оптической длиной L, входным фокусным расстоянием f_1 , выходным фокусным расстоянием f_2 (для фокусирующей линзы), диаметрами входной и выходной апертур D_{in} и D_{out} соответственно, углом захвата Φ . Фокусирующая линза (а) захватывает рентгеновские лучи от источника в пределах угла Φ и фокусирует их в пятно, расположенное на расстоянии f_2 от выходного конца линзы. Коллимирующая линза (называемая иногда "полулинзой" Кумахова) тоже захватывает пучок расходящихся лучей из источника и собирает их в пучок параллельных лучей. Полулинза может использоваться в обратном направлении и фокусировать параллельные лучи (например, синхротронное излучение) в пятно микрометровых размеров чрезвычайно высокой яркости. Вид поперечного сечения фрагмента поликапиллярной оптики схематически показан на круговой вставке к рисунку (б).

диаметром канала порядка микрометра или нескольких десятков микрометров [22, 180] и освоено производство поликапиллярных рентгеновских линз, иногда называемых линзами Кумахова. Принцип действия линз Кумахова показан на рис. 21. В зависимости от назначения (коллимирование или фокусировка пучков) при изготовлении капиллярам в блоке могут придаваться определённая кривизна и переменное сечение, определяющие фокусные расстояния. Набор множества капилляров может эффективно захватывать и формировать пучок рентгеновских лучей.

Такие линзы сейчас производятся промышленно и широко применяются в рентгеновской технике для фокусировки, формирования и коллимирования пучков рентгеновского излучения [178, 185, 188, 198, 204], и ими в последние годы по желанию покупателя могут комплектоваться любые рентгеновские дифрактометры. Поликапиллярные линзы благодаря исключительно широкому углу Φ захвата излучения особенно эффективны при работе с микрофокусными РТ. Линзы Кумахова позволили существенно расширить возможности рентгеновских дифрактометров. Их характерной чертой является очень большой угол Φ (см. рис. 21) захвата излучения от источника (5°-10° в зависимости от энергии), благодаря чему [31, 178, 184, 188] линза Кумахова на несколько порядков повышает плотность потока фотонов в зоне, близкой к точке своего фокуса.

С помощью таких линз стала возможной дифракционная съёмка на мощностях микрофокусной трубки порядка 1 Вт с тем же успехом, как на излучении тонкофокусной трубки для структурного анализа мощностью порядка 1 кВт без применения фокусирующей поликапиллярной оптики [188]. Кроме того, поликапиллярная оптика в виде полулинзы (рис. 216) обеспечивает получение достаточно широкого и интенсивного пучка параллельных РЛ от микрофокусной РТ или от ЛП-источника, что важно для дифракционных измерений в геометрии Дебая-Шеррера или для метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS). А ещё фокусирующая капиллярная оптика, подобно рентгеновским зеркалам в экспериментальных станциях на каналах СИ [34-36], эффективно подавляет жёсткую часть рентгеновского спектра, для которой критические углы скользящего отражения значительно меньше, чем для лучей мягкой области спектра.

Современные поликапиллярные линзы последнего поколения с субмикрометровыми каналами имеют длину всего около 1 см, поэтому могут легко встраиваться в любой рентгеновский дифрактометр на место обычного коллиматора первичного пучка РЛ. Линзы Кумахова на сегодняшний день имеют самую большую приёмную апертуру (т.е. угол захвата) по сравнению с любыми другими рентгенооптическими элементами, в том числе МТПС и зеркалами скользящего падения. Это позволяет успешно применять их в сочетании с обычными РТ для получения пучков излучения повышенной яркости или создания "виртуального" источника излучения с заданной формой фокуса, например линейного, точечного и т.п. Как показывают исследования, проведённые корпорацией Bruker AXS, при использовании поликапиллярной линзы с микрофокусной рентгеновской трубкой (анод Мо) в фокусном пятне диаметром около 25 мкм достигалась яркость в 10 тыс. раз выше, чем получается в этом же месте от того же источника при работе с обычным трубчатым коллиматором [адрес страницы в Интернете: https://www.bruker.com/ru/products/x-ray-diffractionand-elemental-analysis/micro-xrf-and-txrf/m4-tornado/technicaldetails/spot-size.html].

4.3.2. Монокапиллярные коллиматоры. Одновременно с поликапиллярной оптикой Кумахова развивалась монокапиллярная рентгеновская оптика [23, 183, 200, 201], привлекательная тем, что она даёт эффект усиления яркости, будучи внешне и функционально очень похожей на обычные щелевые или трубчатые коллиматоры, традиционно используемые в рентгеновской технике. Наиболее распространённые схемы монокапиллярных коллиматоров представлены на рис. 22, где на рис. 22а изображена схема простейшего цилиндрического коллиматора в виде гладкой стеклянной трубки.

Цилиндрический стеклянный капилляр фактически аналогичен отдельному каналу поликапиллярной линзы. Поскольку эффект ПВО собирает в трубке все фотоны, входящие в пределах конуса (рис. 22а) с углом раствора $2\theta_c$, то даже такой простой коллиматор даст на выходном конце усиление яркости по сравнению с аналогичным трубчатым коллиматором без эффекта ПВО, о чём сообщалось ещё в статье [139].

Для более значительного усиления яркости излучения на выходе прибегают к увеличению угла захвата расходящихся лучей на входе коллиматора и к фокусировке их на выходе посредством придания капилляру по длине формы либо эллипсоида, либо параболоида [23, 200, 205, 206], как показано на схемах рис. 226-г.

Монокапиллярный коллиматор, изготовленный только из одной полой стеклянной трубки определённой формы, может фокусировать рентгеновские лучи в пятно микрометрового диаметра, и даже до субмикрометровых размеров, не хуже поликапиллярной линзы. При этом (рис. 226) эллипсоидальный монокапиллярый коллиматор однократного зеркального отражения (Single



Рис. 22. Принцип действия монокапиллярных стеклянных коллиматоров зеркального отражения. Для ясности схем углы на рисунках сильно преувеличены. Обычно критические углы зеркального отражения рентгеновских лучей $\theta_c < 0,5^\circ$, поэтому угол захвата излучения монокапиллярным коллиматором заметно меньше 1°. (а) Цилиндрический коллиматор (рентгеновод), (б) эллиптический фокусирующий монокапиллярный коллиматор однократного отражения, (в) параболический монокапиллярный коллиматор однократного отражения, (в) параболический монокапиялярный коллиматор однократного отражения в геометрии преобразования расходящегося пучка РЛ в параллельный (точечный источник должен располагаться в фокусе параболы), (г) параболический монокапилляр в установке для микрофокусировки пучка параллельных РЛ.

Воипсе Collimator, SBC) способен повышать плотность потока фотонов в пучке в сотни раз (в 10-500 раз), хотя угол захвата лучей от источника у него составляет $< 1^{\circ}$ — не так велик, как у поликапиллярных линз [183].

Эллиптические монокапиллярные коллиматоры однократного отражения (рис. 22б) могут иметь большое фокусное расстояние *F* (до десятка сантиметров [183]), что позволяет легко применять их в обычных монокристальных и порошковых рентгеновских дифрактометрах. Удалённость конца коллиматора от образца увеличивает максимально доступный дифракционный угол и обеспечивает необходимое оперативное свободное пространство вокруг образца на гониометре. Исследуемый образец обычно помещают на расстоянии, равном 10– 100 диаметрам выходного отверстия коллиматора, чтобы расположить его за точкой фокуса в достаточно широком пучке [23].

Параболический рентгеновский монокапиллярный коллиматор фактически является оптической проекционной системой однократного отражения. С его помощью можно либо фокусировать пучок параллельных РЛ в пятно малого размера (рис. 22г), либо в обратном направлении (рис. 22в) преобразовывать расходящиеся из точечного фокуса РЛ в параллельный пучок.

Пропускная способность стеклянных монокапиллярных коллиматоров и рентгеноводов близка к 100 %, т.е. они пропускают практически все попадающие в них фотоны, поэтому с незначительной потерей интенсивности возможно последовательное использование нескольких таких оптических элементов разного типа для получения пучка РЛ с нужными геометрическими характеристиками [23]. Например, для получения пучка параллельных лучей с помощью параболического коллиматора по схеме рис. 22в в качестве точечного источника можно использовать лучи, расходящиеся из фокуса эллиптического коллиматора (рис. 226).

Рентгеновские лучи, сфокусированные с помощью коллиматоров SBC, подходят для самых разных экспериментов. Для микрорентгенографии на микропучках надо установить образец в точку фокуса *f*. В реальных макроскопических дифракционных измерениях образец располагают за точкой фокуса, считая от конца коллиматора, чтобы облучаемая область образца не была слишком мала, а для монокристальной рентгеновской дифрактометрии — чтобы обеспечить условие кристалла, "купающегося в пучке лучей". Для этого надо установить образец на расстоянии нескольких сантиметров после фокуса, где диаметр пучка имеет размеры больше микрометрового или субмикрометрового фокуса, а лучи сформированы в слегка расходящийся пучок.

5. Новое поколение источников рентгеновских лучей на основе рентгеновских трубок

Разработки новых источников рентгеновских лучей проводятся по многим направлениям. Но приходится признать, что пока никакие альтернативные источники рентгеновского излучения не получили столь широкого распространения, как РТ и источники СИ. Число опубликованных применений этих альтернативных источников для рентгеновских дифракционных исследований пока ничтожно по сравнению с числом применений РТ или СИ. Но и с источниками СИ, несмотря на превосходные характеристики их излучения, у потребителей есть серьёзные трудности, связанные с малой распространённостью и сложностью доступа к этим источникам для оперативных исследований в науке, промышленности и медицине. Источники СИ третьего и четвёртого поколений — гигантские установки коллективного пользования, строительство и эксплуатация которых требуют многомиллионных вложений и под силу лишь государствам или крупным корпорациям.

Гораздо меньшие по размерам рассмотренные выше альтернативные источники РЛ могут разрабатываться и производиться даже мелкими компаниями и использоваться отдельными лабораториями по собственному усмотрению для любых оперативных исследований. Однако подобные источники пока ещё не стали широко распространёнными коммерческими продуктами либо в силу не до конца решённых технических проблем, либо из-за недостаточной эффективности по сравнению с затратами на их изготовление и обслуживание. По этой причине для удовлетворения потребностей многочисленков РЛ на основе рентгеновских трубок. Разработки новых типов РТ, несмотря на обозначившийся в конце 1980-х годов кризис их развития [186], не прекращались и не прекращаются до сих пор, а в начале XXI в. они перешли на качественно новый уровень, оказались довольно успешными и имеют хорошие перспективы. Катализатором этого прогресса стали рассмотренные выше грандиозные успехи в развитии отражательной рентгеновской оптики и каналов транспорта рентгеновских лучей в конце XX в., которые и обеспечили ренессанс рентгеновских трубок в XXI в.

Достижения в развитии лабораторных источников РЛ на базе РТ в начале XXI в. связаны с изменением стратегии в конструировании и производстве источников РЛ — переходом от рентгеновских трубок большой (многокиловаттной) электрической мощности и с размерами излучающей области (фокуса РТ) порядка нескольких квадратных миллиметров к микрофокусным РТ с диаметром фокуса менее 50 мкм и мощностью менее 50 Вт в сочетании с высокоэффективной коллимирующей и фокусирующей рентгеновской оптикой. В результате удалось существенно повысить яркость рентгеновских трубок, а также резко снизить потери рентгеновских фотонов, произведённых источником.

Теоретические и экспериментальные оценки [186, 207, 208] предельной плотности мощности анодного тока, при которой РТ способна работать без быстрого разрушения анода из-за перегрева, выявили тенденцию повышения этого предела с уменьшением размера фокуса (рис. 23).

Показано [186, 209], что теплоотвод от области поглощения электронного пучка в аноде резко улучшается при диаметре пучка менее 100 мкм (обычно 50 мкм и менее), причём настолько, что в микрофокусной РТ удаётся достигать без расплавления анода плотностей мощности анодного тока в десятки и даже сотни раз больше, чем при миллиметровых размерах электронного пучка в РТ со стационарным или вращающимся анодом (рис. 24).



Рис. 23. Предельно допустимая поверхностная плотность мощности неподвижного анода РТ с нормальным фокусом в зависимости от площади сечения пучка электронов. Кремниевый анод разной толщины: 1 мм (I), 0,5 мм (2), 0,25 мм (3), 0,1 мм (4). Вольфрамовый анод толщиной 0,5 мм (5). Точками указаны экспериментальные данные. (Из статьи [208].)



Рис. 24. Предельная плотность мощности тока электронного пучка РТ в зависимости от размера фокусного пятна на анодах разного типа. (1) РТ с вращающимся анодом (линейный фокус с размерами 1:10), (2) РТ Metal-jet с жидкометаллическим анодом (линейный фокус 1:4), (3) РТ с твёрдым неподвижным анодом (линейный фокус 1:10), (4) микрофокусная РТ с твёрдым толстым анодом (круглый фокус), (5) микрофокусная РТ с прострельным анодом. (Графики взяты из [209].)

5.1. Микрофокусные рентгеновские трубки со стационарным анодом

В самом конце XX-начале XXI вв. в рентгеновскую дифрактометрию пришли микрофокусные трубки, потребляемая электрическая мощность которых в десятки и даже в сотни раз меньше, чем у РТ с тонким фокусом или у генераторов рентгеновских лучей с вращающимся анодом, применявшихся до них в рентгеновских дифрактометрах. Оказалось, что в сочетании с высококачественными современными фокусирующими отражателями и коллиматорами рентгеновских лучей, имеющими большой угол захвата РЛ, выходящих из фокуса РТ, и способными эти лучи фокусировать и транспортировать без потерь, маломощные микрофокусные трубки являются очень эффективными источниками рентгеновских лучей. Они могут поставлять к исследуемому образцу для дифракционных измерений пучки РЛ с интенсивностью, не уступающей пучкам из мощнейших РТ с вращающимся анодом и макроскопическим фокусом, но при тысячекратно меньших энергозатратах!

Эти "маломощные" источники РЛ вышли на сцену лишь благодаря появлению отражательной монокапиллярной и поликапиллярной оптики и коллимирующих многослойных тонкоплёночных зеркал. Без этих небольших приспособлений микрофокусные РТ долгое время интереса для дифрактометрии не представляли в силу малых размеров источника и слабости интегрального потока фотонов в соответствующем пучке параллельных лучей, идущих от микроскопического фокуса.

Представленные сегодня на рынке микрофокусные РТ, используемые для рентгеновской дифрактометрии, устроены примерно одинаково и имеют близкие технические характеристики [177, 187, 204, 210]. Чаще всего это трубки с толстым анодом и одним боковым окном, в которых тонко сфокусированный электронный пучок диаметром около 10 мкм, несущий электрическую мощность порядка 30–50 Вт, облучает на установленной наклонно плоскости анода (рис. 25а) пятно диаметром



Рис. 25. Схема и принцип работы современного источника РЛ с микрофокусной РТ и отражательной рентгеновской коллимирующей оптикой. (а) Вариант с трубчатым коллиматором, (б) вариант с поликапиллярной коллимирующей линзой, (в) фотография блока GeniX 3D микрофокусной трубки в сборе с МТПС-отражателем FOX3D (см. рис. 19).

20-50 мкм. Плотность электрической нагрузки на анод при этом может достигать 100 кВт мм⁻², что приблизительно в 120 раз превышает удельную плотность нагрузки на анод обычной отпаянной трубки мощностью 2,5-3,0 кВт и почти в 10 раз больше, чем у обычных трубок с вращающимся анодом мощностью 5–15 кВт.

Благодаря малости области нагрева электронным пучком микрометрового диаметра и отводу тепла от неё по трём измерениям анод в микрофокусной рентгеновской трубке не плавится и работает в стационарном тепловом режиме при обычном для РТ охлаждении проточной водой и даже при воздушном охлаждении.

На рисунке 25а показана схема отбора из микрофокуса обычным трубчатым коллиматором (апертурной диафрагмой) пучка параллельных РЛ с сечением, равным видимому размеру фокуса РТ. Всё излучение за пределами отверстия коллиматора поглощается апертурной щелью. Данная схема много десятков лет применялась в рентгеновской дифрактометрии. В дифрактометрах нового поколения для получения пучка фотонов с высоким потоком используется сбор и коллимирование лучей из широкого телесного угла (от нескольких градусов до десятков градусов) либо поликапиллярной линзой, либо эллипсоидальным 3D отражателем на основе МТПС [176] (см. рис. 19). При испытаниях [176] микрофокусной РТ мощностью 50 Вт с медным анодом в сочетании с отражателем такого типа в пятне размером 80×80 мкм достигался поток 4×10^8 фотон с⁻¹, тогда как с трубчатым коллиматором без отражателя в том же пятне получалось лишь 2.6×10^7 фотон с⁻¹. Таким образом, эллипсоидальный параболический отражатель-коллиматор FOX3D Cu 21-21HC (Xenocs) повышал интенсивность монохроматического характеристического излучения Cu Ka_{1,2} более чем в десять раз благодаря собиранию расходящихся лучей из конуса с углом $\approx 1.8^{\circ}$ и их сжатию в узкий пучок. Это почти в 100 раз больше, чем получается при работе с трубчатым коллиматором из обычной отпаянной тонкофокусной РТ мощностью около 1,5 кВт.

На рисунке 256 схематически изображена поликапиллярная полулинза, собирающая рентгеновские лучи, выходящие из микрофокуса диаметром ~ 50 мкм в некотором телесном угле, и формирующая из них параллельный пучок [211]. Благодаря собирающей линзе при мощности микрофокусной РТ всего лишь около 30 Вт (ток около 800 мкА) интегральный поток фотонов в зоне анализируемого образца получался выше, чем при работе с обычной тонкофокусной отпаянной трубкой для РСА мощностью 2,5–3,0 кВт.

Яркость у микрофокусных источников, состоящих из трубок данной конструкции в сочетании с отражательной поликапиллярной коллимирующей оптикой, на два порядка выше, чем у отпаянных рентгеновских трубок для PCA [204] и более чем на порядок превосходит яркость трубок с вращающимся анодом. Дело в том, что выходящие из микроскопического фокуса трубки в конусе с углом около 20° рентгеновские лучи могут быть целиком захвачены, например, поликапиллярной стеклянной полулинзой, как показано на рис. 25, почти полностью преобразованы в концентрированный коллимированный или сфокусированный пучок и без потерь доставлены к исследуемому образцу. Примерно то же самое можно сделать с помощью современных фокусирующих тонкоплёночных многослойных отражателей.

Идея объединять в одном блоке (рис. 25в) микрофокусные трубки с рентгенооптическими коллиматорами из поликапиллярных полулинз или линз Кумахова либо с фокусирующими МТПС-отражателями прямо на заводе и поставлять такой комплексный источник излучения в сборе, высказанная Арндтом [186], оказалась очень плодотворной, и её сейчас реализуют и развивают производители и поставщики микрофокусных РТ [177, 187, 204], такие как, например, Incoatec (Германия) (в кооперации с Bruker AXS), PANalytical (Великобритания) (в кооперации с Rigaku) и Xenocs (в кооперации с MAR Research, США). Данная конструкция привлекательна тем, что, обладая очень хорошей яркостью, она не требует никакого обслуживания, не нуждается в юстировке коллиматоров и монохроматоров, потребляет очень мало электроэнергии и энергии для охлаждения и очень компактна. В настоящее время промышленно производятся микрофокусные источники рентгеновского излучения как с водяным охлаждением, например, металло-керамические микрофокусные трубки МСВМ 50-0,6 B (RTW – Röntgen-Technik Dr. Warrikhoff GmbH & Co. KG) мощностью 30 Вт, так и с воздушным охлаждением, например, трубки ІµS (Incoatec) с такой же мощностью, широко применяемые на дифрактометрах, выпускаемых фирмой Bruker AXS. Рентгеновские дифрактометры с такими источниками РЛ стали очень популярны в последнее время [31, 177, 188, 193, 210, 212] в монокристальном и порошковом рентгеноструктурном анализе и в методах SAXS.

5.2. Микрофокусные рентгеновские трубки с жидкометаллическим анодом

Оригинальное решение для дальнейшего повышения яркости микрофокусной рентгеновской трубки было

найдено инженерами шведской фирмы Excillum [76, 213, 214], которые не стали бороться с расплавлением анода, а использовали в качестве анода тонкую струю уже расплавленного металла. В предложенной ими РТ жидкий сплав Ga – In с 95 % галлия при температуре немного выше 50 °C прокачивается по замкнутому контуру и бомбардируется сфокусированным интенсивным электронным лучом, создавая очень яркий рентгеновский пучок на длине волны Ga K α , равной 1,34 Å (энергия фотонов 9,25 кэВ). Свежий жидкий материал мишени подаётся компрессором со скоростью около 50 м с⁻¹, а анодная нагрузка может быть > 1000 кВт мм⁻² и ограничивается началом интенсивного испарения расплава, которое, по оценкам [213], должно наблюдаться при плотности мощности около 12 МВт мм⁻².

Фирма Excillum (Швеция) в кооперации с корпорацией Bruker сконструировала на основе данной идеи промышленный вариант микрофокусного источника рентгеновских лучей METALJET [31, 209, 215], которым с 2014 г. фирма Bruker AXS комплектует некоторые монокристальные рентгеновские дифрактометры D8 VENTURE для исследования белков (рис. 26а). При этом в источнике для отбора, монохроматизации и транспортировки пучка рентгеновских лучей Bruker AXS использует свой фирменный многослойный тонко-





Рис. 26. Пример современного рентгеновского дифрактометра с разными источниками излучения. (а) Дифрактометр D8 VENTURE (Bruker) с рентгеновской трубкой METALJET с жидкометаллическим анодом: *1* — двумерный детектор PHOTON, *2* — рентгеновская оптика, *3* — источник РЛ METALJET в сборе с фокусирующей отражательной оптикой, *4* — рентгеновский гониометр. (б) Дифрактометр D8 VENTURE с двумя микрофокусными PT: *5* — источники излучения типа 1 и 2 (например, с анодами Сu и Mo), *6*, *7* — отражательная рентгеновская оптика источников 1 и 2, *8* — юстировочный телескоп, *9* — двумерный детектор АРЕХ II, *10* — рентгеновский гониометр.

плёночный отражатель HELIOS MX (гёбелевские зеркала в геометрии Монтеля). Плотность потока фотонов в пучке излучения этого нового источника находится в области 10^{11} фотон с⁻¹ мм⁻² и превосходит яркость самых мощных рентгеновских генераторов с вращающимся анодом, доступных сегодня (см. рис. 5).

Однако специалистами фирмы Incoatec и компании Bruker AXS [216] отмечается, что для обеспечения надёжной работы и предельных характеристик яркости источников METALJET требуется их регулярное техническое обслуживание, иногда очень продолжительное.

Поэтому если нет крайней необходимости в предельной интенсивности первичного пучка РЛ, предоставляемой источником излучения с жидкометаллическим анодом, то предпочтительно использовать отпаянные микрофокусные источники РЛ с неподвижным анодом (рис. 26б), такие как Incoatec Microfocus Source IµS [193] или GeniX 3D от компании Xenocs (рис. 25в), которые значительно дешевле, чем METALJET или трубки с вращающимся анодом, и при этом вообще не требуют никакого обслуживания. Такие трубки с фокусирующими МТПС-отражателями способны обеспечить плотности потока порядка 10^{10} фотон с⁻¹ мм⁻² в пучке, сфокусированном на исследуемый образец. Благодаря малым размерам на современных дифрактометрах часто устанавливают два микрофокусных источника с разной длиной волны, как показано на рис. 266, которые можно использовать поочерёдно без дополнительных юстировок и наладок даже для исследования одного и того же образца.

6. Новые детекторы рентгеновских лучей

Как видно из формул (2) и (3), от собственного фона детектора зависит точность рентгеновских дифракционных измерений и чувствительность эксперимента, но, кроме того, от детектора, как и от яркости источника, зависит скорость и надёжность измерений. Высокая скорость измерения дифракционных картин, безусловно, стала востребованной в 1980-е годы при увеличении объёма работ по рентгеноструктурному анализу белков и макромолекулярных кристаллов, где приходилось измерять огромное число интерференционных рефлексов от одного кристалла. Для сбора огромных объёмов данных, например в РСА белков, в 1980-е годы стали разрабатываться, промышленно производиться и применяться двумерные (2D) позиционно-чувствительные детекторы разных типов, а в рентгеновской дифрактометрии порошков различные линейные (1D) координатные детекторы [28, 29, 31, 34-36, 49, 217-220]. Эти приборы, подобно фотоплёнке, регистрируют рентгеновские фотоны сразу во множестве точек большого объёма дифракционного пространства и одновременно определяют координаты этих точек. Сначала такими двумерными координатными детекторами с электронной регистрацией были многопроволочные газонаполненные пропорциональные счётчики (например, Х-100, выпускавшийся компаниями Siemens/Bruker); твердотельные телевизионные детекторы (например, Fast, поставлявшийся фирмой Enraf-Nonius (Нидерланды), см. [49, 218, 221]); электронно-читаемые пластины с оптической памятью (IP — Imaging Plate детекторы), например, производимые фирмами MAR Research и Rigaku (см. [219] или раздел 3.2 в книге [34-36]).

Двумерные детекторы с момента своего появления внесли большой вклад в развитие рентгеновской дифрактометрии и рентгеноструктурного анализа, сильно изменили процедуру измерений и обработки дифракционных данных и значительно (в десятки раз) увеличили скорость экспериментов, одновременно расширив область объектов, доступных для анализа с помощью лабораторных дифрактометров [219, 222-224]. 2D детекторы показали высокую эффективность также в дифрактометрии порошков [220] и некристаллических материалов [228], обеспечивая повышение скорости измерения дифрактограмм полного рассеяния [18] в сотни раз [225] и увеличивая информативность набора данных, например, выявлением текстуры или неоднородностей образца. Они оказались несравненно эффективнее и точнее при сборе дифракционных данных для структурного анализа условно кристаллических или некристаллических образцов методом функции плотности парных распределений (PDF — Pair Distribution Function) [3, 18, 226-228] или с помощью функции Дебая [18, 229].

6.1. Двумерные детекторы

на основе приборов с зарядовой связью

Из всех появившихся на рынке в начале 1980-х годов типов 2D рентгеновских детекторов наибольшую популярность благодаря широкому применению макромолекулярной кристаллографии на источниках СИ завоевали двумерные телевизионные детекторы [230] — электронные детекторы с флуоресцентным экраном, преобразующим рентгеновские кванты в световые вспышки, которые по оптоволоконным световодам (рис. 27а) передавались к фоторегистрирующим электронным приборам. На основе этой трёхступенчатой технологии (флуоресцентный экран + упорядоченный пучок стеклянной волокон-



Рис. 27. Схема устройства и вид рентгеновских двумерных координатных ССD-детекторов. (а) Схема старого классического ССD-детектора с коническим световодом, (б) схема нового ССD-детектора с большой матрицей и прямыми световодами, (в) вид классического ССD-детектора с коническим световодом без кожуха (ширина люминесцентного экрана одного модуля обычно около 100 мм), (г) внешний вид детектора АРЕХ II фирмы Bruker (прямой световод, активная площадь окна около 80 × 80 мм).

ной оптики + фоточувствительная матрица регистрации оптического сигнала с каждого оптоволокна) с использованием новых фоторегистрирующих матричных микросхем (приборов с зарядовой связью — ПЗС, или Charge Coupled Devices — ССD) были созданы ССDдетекторы, обладающие быстрым откликом и сравнительно быстрым считыванием записанной информации на управляющий компьютер [230]. Но из-за конусообразной стеклянной волоконной оптики, сжимающей изображение флуоресцентного экрана до размера регистрирующей микросхемы (рис. 27в), у ССД-детекторов был слишком большой вес для применения в лабораторных дифрактометрах с рентгеновскими трубками. Тем не менее они широко и с успехом использовались при измерениях структуры макромолекулярных кристаллов на синхротронном излучении, где ограничения по весу и габаритам не так существенны.

После своего появления двумерные координатные ССD-детекторы довольно быстро почти полностью монополизировали сбор рентгеновских дифракционных данных на источниках СИ, где очень важна экономия времени. Например, к 2006 г. они составляли более 90 % детекторов рентгеновского диапазона, использовавшихся на пучках крупнейшего европейского источника синхротронного излучения ESRF [222]. Остальными наиболее распространёнными детекторами там были главным образом IP-детекторы со встроенными сканерами изображений.

На лабораторных рентгеновских дифрактометрах в качестве двумерных координатных детекторов уже давно применялись IP-детекторы [31, 232, 233], которые при широкой приёмной апертуре [231] имеют довольно малый вес. Однако среди многих достоинств IP-детекторов большим их недостатком было и остаётся длительное время считывания результатов измерения лазерным сканированием (от 1,5 до 4 мин), повторяющимся много раз за полный цикл съёмки монокристалла, и невозможность видеть результаты съёмки в процессе эксперимента.

У появившихся на рубеже веков ССD-детекторов [230] задержек со считыванием информации не было, но необходимость сжимающего конического волоконнооптического световода (рис. 27а, в) для сопряжения широкого приёмного сцинтилляционного экрана с маленькой регистрирующей ССД-матрицей, помимо увеличения веса детектора, сильно понижала чувствительность, потому что бо́льшая часть фотонов из сцинтиллятора (более 90 %) терялась в оптоволокне. Кроме того, для всех детекторов с оптоволоконной оптикой характерен фоновый шум из-за посторонних фотонов паразитного излучения, генерируемого в стекловолокне на промежутке между сцинтиллятором и CCD, уменьшающий точность измерений. Да и сами матрицы в большинстве случаев при комнатной температуре имеют большой темновой ток (т.е. фон), для понижения которого требуется активное охлаждение этих микросхем [28, 29].

Этот недостаток радиолюминесцентных детекторов в последнее время удалось существенно исправить путём замены матриц CCD на интегральные пиксельные матрицы AP CMOS (Active Pixel Complementary Metal-Oxide Semiconductor — комплементарная структура металлоксид-полупроводник с фотоактивными пикселями) [234]. Такой вариант реализован, например, в рентгеновских детекторах серии PHOTON (рис. 26а), производимых компанией Bruker AXS.

В связи с производством в мире огромного количества бытовой техники типа цифровых фотокамер и мобильных телефонов с сенсорными экранами в первом десятилетии XXI в. было налажено изготовление светочувствительных матричных микросхем больших размеров, способных регистрировать изображение сцинтиллятора лабораторного 2D-детектора, с приёмным окном порядка 80 мм без сжатия. Это позволило, наконец, телевизионным детекторам избавиться от тяжёлого стеклянного конического световода, обеспечивающего оптическую связь между экраном и ССД-матрицей, заменив его тонкой оптоволоконной линзой с увеличением 1:1 (рис. 27б). Тем самым удалось многократно снизить вес детектора и повысить его эффективность, уменьшив потери фотонов в оптоволокие. Например, вес нового 2D-детектора Bruker APEX II ССД (рис. 266, 276, г) с прямым оптоволоконным переходом от люминофора к ССО приблизительно в четыре раза меньше веса предшествующего ему детектора с коническим световодом и с аналогичными размерами входного окна.

Для примера можно сравнить измеренные специалистами компании Bruker AXS [235] основные характеристики телевизионных детекторов двух типов: старого ССД-детектора с коническим сжимающим световодом и нового детектора АРЕХ II с тонкой прямой оптоволоконной линзой. В ССД-детекторах обычной конструкции пропускная способность конусообразной волоконной оптики меньше 10%, тогда как оптоволоконная линза 1:1 проводит более 70 % фотонов от экрана к ССДматрице. В ССД-детекторе АРЕХ II изображение 1:1 улучшает оптическую передачу на порядок. Чувствительность детектора АРЕХ II, согласно исследованиям [235], в 15 раз больше, чем у классического ССД-детектора, что позволяет собирать им дифракционные данные от микрокристаллов или очень слабо рассеивающих кристаллов. Главное же — что по весу и размерам ССД-детектор нового поколения вполне пригоден для установки на обычные лабораторные рентгеновские дифрактометры, что было использовано в производстве и поставках монокристальных дифрактометров рядом фирм, таких, как, например, Bruker AXS.

Общим у ССД-детекторов (см. рис. 27) является принцип регистрации рентгеновских лучей с помощью люминесцентного экрана, от которого зависит чувствительность и эффективность детекторов и с которым связаны их недостатки. Хотя чувствительность люминофора и зависит от длины волны, энергетическим разрешением детекторы радиолюминесцентного типа не обладают, — ни тот, ни другой. Кроме того, наличие люминофора ограничивает возможность повышения пространственного разрешения координатных детекторов. Например, размеры пикселей у микросхем ССО в обоих рассматриваемых детекторах приблизительно одинаковы и довольно малы (около 15 мкм). Однако столь высокое пространственное разрешение микросхемы не приводит к высокой разрешающей способности детектора. Сигнал от зарегистрированного рентгеновского фотона в сцинтилляционном экране растекается по ширине и может быть определён пикселем с размером около 150 мкм. Таким образом, независимо от высокого пространственного разрешения ССД-матрицы, пространственное разрешение детектора определяется растеканием сигнала в люминофоре, которое в десять раз больше пикселя ССД-матрицы. Большим недостатком

детекторов люминесцентного типа [230] является повреждаемость сенсорного экрана интенсивными рентгеновскими лучами, например, выжигание люминофора прямым пучком из рентгеновской трубки. Наконец, у обоих ССD-детекторов изображение может искажаться элементами электроники системы детектирования. Например, качество изображения может ухудшаться из-за остаточного темнового тока или из-за дробового шума при считывании, а также из-за растекания сигнала в люминофоре и оптике. ССD-детекторы имеют высокий уровень собственного шума при комнатной температуре [222], поэтому требуют охлаждения микросхемы ССD, часто до отрицательных температур по шкале Цельсия.

Динамический диапазон детектирования (разность между минимально и максимально возможными интенсивностями) радиолюминесцентных ССD-детекторов сильно обрезается наличием эффекта длительного послесвечения в точках люминесцентного экрана [222, 230], где регистрируются яркие рефлексы. Этот эффект сильно ограничивает максимальную возможную частоту кадров и скорость сбора дифракционных данных. Проблема послесвечения связана с длительным затуханием изображения после исчезновения причины, вызвавшей его возникновение. Например, при съёмке дифрактограмм методом вращения монокристалла дифракционные пятна появляются, светятся, а затем исчезают. Картина на радиолюминесцентном экране постоянно меняется: на месте сильного рефлекса к моменту записи следующего кадра может появиться слабый, а может вообще ничего не появиться, но на этом месте останется высокий фон послесвечения, который при быстрой съёмке может быть ошибочно принят за дифракционный рефлекс. При интенсивном источнике синхротронного излучения вращение кристалла бывает очень быстрым и время между сменой пятен может составлять несколько десятых долей секунды. Большинство люминофоров за такое короткое время не успеет высветиться. Узкий динамический диапазон и малая частота кадров съёмки, обусловленные эффектами послесвечения, также ограничивают применимость ССD-детекторов для экспериментов с временным разрешением, таких как исследование необратимых фазовых переходов или измерение характеристик метастабильных фаз, не говоря о более быстрых процессах, время жизни которых измеряется пикосекундами [95].

6.2. Полупроводниковые позиционно-чувствительные детекторы

В начале XXI в. соотношение сил на рынке детекторов для рентгеновской дифрактометрии радикально изменилось. Полупроводниковые пиксельные (2D мозаичные или матричные) [236, 238] и стриповые (полосковые) 1D детекторы [28, 29, 237, 239], пришедшие из физики элементарных частиц, сильно потеснили ССД- и IPдетекторы, устранив недостатки последних, ставшие тормозом для дальнейшего развития рентгеновских аналитических методов. Технологии детектирования путём прямого преобразования поглощённых рентгеновских фотонов в электрические сигналы в полупроводниках, реализованные в одномерных и двумерных координатных детекторах [28, 29], стали применяться для регистрации рентгеновских изображений на синхротронном излучении с конца 1990-х годов. Они достаточно быстро были встроены в лабораторные рентгеновские дифрактометры с рентгеновскими трубками и очень сильно изменили методологию рентгеновского дифракционного эксперимента [240–244] и расширили его возможности [31, 219, 244].

Принципы полупроводниковых детекторов, в том числе и матричных позиционно-чувствительных, были известны давно (например, патент [245] на изобретение подобного детектора зарегистрирован ещё в 1965 г.), но их практическому внедрению препятствовало отсутствие полупроводниковых материалов с нужными физическими характеристиками и недостаточный уровень развития микроэлектронных технологий, чтобы можно было изготовить эффективные рентгеновские детекторы, стабильно работающие при нормальных условиях без криогенного охлаждения. К концу 1990-х годов такие материалы и технологии появились [246-248]. На их основе, наконец, удалось создать полупроводниковые матричные позиционно-чувствительные детекторы, резко повысившие точность, скорость и эффективность рентгеновских методов исследования [225, 244, 247, 249, 250], не только дифракционных, но и спектроскопических и рентгенографических.

Основой для современных координатных линейных (1D) и двумерных (2D) полупроводниковых рентгеновских детекторов стал давно известный принцип кремниевых p-i-n-фотодиодов [251] (рис. 28a). Благодаря исключительно высокой радиационной стойкости рентгеночувствительные кремниевые р-і-п-диоды в конце 1980-х годов нашли применение на больших источниках СИ в качестве детекторов-мониторов фотонных пучков в каналах излучения вдобавок к обычно использовавшимся для этой цели ионизационным камерам [34-36, 252, 253]. Эти фотодиоды, по сравнению с широко применяющимися в физике элементарных частиц полупроводниковыми детекторами на основе p-n-перехода, имеют между слоями n и p довольно толстый (от нескольких десятков до сотен микрометров) слой, обеднённый носителями заряда до уровня собственной проводимости. i (intrinsic).

В случае монокристалла Si такой материал имеет удельное сопротивление вплоть до 4000 Ом см и при толщине около 350-500 мкм обеспечивает поглощение и эффективное детектирование рентгеновских фотонов с энергиями до 20-25 кэВ [246], которые обычно и используются в методах РСА. Об основных свойствах кремниевых p-i-n-диодов и рентгеновских детекторов на их основе можно узнать из множества книжных и журнальных публикаций (см., например, [244, 247, 248] или раздел 3.2 книги [34-36]). Наиболее привлекательными свойствами этих детекторов являются высокая скорость счёта, малый собственный шум [246, 251, 252, 258], чрезвычайная радиационная стойкость и довольно хорошее энергетическое разрешение, которые обеспечили детекторам данного типа несомненное превосходство над всеми ранее применявшимися рентгеновскими детекторами.

По принципу p—i—n-диодов, показанному на рис. 28а, были разработаны технологии изготовления [247, 248] кремниевых сенсоров для линейных микростриповых [28, 29, 237, 239] и двумерных пиксельных детекторов [30, 237, 246, 254–256] (рис. 286, г).

Обычный одиночный кремниевый p-i-n-диод (рис. 28a) представляет собой полупроводниковый прибор, изготовленный с помощью планарной технологии



Рис. 28. (а, б) Принципиальные схемы полупроводниковых рентгеновских детекторов на основе высокоомного Si (і — проводимость типа n, удельное сопротивление около 4 кОм см): (a) точечного p-iп-фотодиода в режиме счётчиков квантов, т.е. с подключённым обратным напряжением смещения зарядов, (б) стрипового детектора [28, 29, 237, 239] — 1D детектор: стрипы обычно имеют ширину около 50 мкм и длину около 10 мм, (в) фотография 1D стрипового полупроводникового детектора X'Celerator, разработанного компанией PANalytical [239] для порошковых дифрактометров X'Pert PRO (окно 9 × 15 мм, активная длина 9 мм), (г) сенсор кремниевого пиксельного детектора (2D детектор) [30, 237, 254-256], (д) внешний вид гибридного полупроводникового пиксельного детектора PILATUS 100К фирмы DECTRIS Ltd. (Швейцария) (активная площадь окна около 83,8× ×33,5 мм), (е) схема соединения элементов матрицы сенсоров с соответствующими элементами матрицы интегральной схемы КМОП, считывающими и обрабатывающими сигналы сенсоров; (ж) схема фрагмента сборки гибридного пиксельного 2D детектора [246, 257]: каждый p-i-n-диодный пиксель припаивается к отдельной ячейке матричной схемы обработки микросферой легкоплавкого индиевого припоя и действует как отдельный полноценный точечный p-i-n-диодный детектор.

[28, 247, 248, 253] на тонкой (толщиной несколько сотен микрометров) монокристаллической пластине высокоомного кремния (удельное сопротивление до 4 кОм см). Противоположные стороны пластины сильно легируются: одна до высокой проводимости п-типа, другая проводимости р-типа, а между этими областями остаётся сильно обеднённый слой с проводимостью, близкой к собственной (i) проводимости чистого кремния.

Современные методы легирования кремния позволяют получать планарные p-i-n-диоды с толщиной i-слоя до нескольких сотен микрометров (обычно ~ 300-500 мкм), достаточной для эффективного поглощения и детектирования рентгеновских фотонов [246] в интервале энергий 4-40 кэВ. Поглощённые рентгеновские фотоны генерируют в обеднённом слое пары носителей заряда электрон – дырка (рис. 28а), которые при замыкании цепи без источника питания под действием собственного электрического поля p-n-перехода могут создавать в ней фотогальванический ток электронов, пропорциональный потоку поглощённых рентгеновских фотонов (детектирование в режиме фототока) [251-253]. Такие p-i-n-диоды уже долгое время широко применяются в качестве точечных полупроводниковых детекторов для измерения чрезвычайно интенсивных потоков рентгеновских фотонов [34-36, 253], даже из ондуляторов и вигглеров на источниках СИ, и производятся промышленно. Точечные рентгеновские р-і-п-диоды площадью несколько десятков мм², работающие в режиме фототока, используются, например, для мониторинга положения пучков на источниках СИ и при юстировке лабораторных рентгеновских дифрактометров [253]. В отличие от используемых для этих же целей газонаполненных ионизационных камер, детекторы на p-i-nдиодах имеют значительно меньшие размеры и не требуют электрического питания [253].

Если к диоду приложено напряжение обратного смещения величиной около 100 В (как показано на рис. 28а), то p-i-n-диодный детектор работает в режиме фотопроводимости как дискретный счётчик фотонов с энергетическим разрешением [258]. Внешнее электрическое поле разделяет электронно-дырочные пары, полностью удаляя носители зарядов из высокоомного слоя, делая обеднённый рабочий объём очень чувствительным к ионизирующим излучениям. Попавшие в рабочий объём диода рентгеновские фотоны поглощаются и образуют в кристалле Si электронно-дырочные пары, как схематически показано на рис. 28. Под действием поля обратного смещения заряды перемещаются к противоположным поверхностям диода, причём дырки регистрируются в виде импульсов тока с амплитудой, пропорциональной энергии поглощённого фотона.

Позиционно-чувствительные линейные (рис. 28б) и двумерные пиксельные (рис. 28г) сенсоры изготавливаются формированием линейки или матрицы регулярно расположенных одинаковых p-i-n-диодов на одной монокристаллической пластине с проводимостью, близкой к собственной проводимости чистого бездефектного полупроводника. Первыми серийно производимыми и наиболее распространёнными сегодня детекторами такого типа стали кремниевые 1D стриповые и 2D пиксельные детекторы, хотя в последнее время предпринимаются попытки создания подобных детекторов и на основе других полупроводников [246], для того чтобы добиться расширения спектрального диапазона чувствительности до жёстких рентгеновских лучей, повышения энергетического разрешения и быстродействия. Преимущество кремния в этой конкуренции заключается в развитости кремниевой полупроводниковой технологии и доступности монокристаллических Si-пластин высокого совершенства и большой площади.

В зависимости от задачи в рентгеновских дифракционных экспериментах применяются как 2D, так и 1D детекторы. Часто для регистрации рентгеновской картины, обладающей аксиальной симметрией, например, дифрактограммы порошка, нет необходимости получать двумерное или пространственное изображение, а достаточно ограничиться лишь одним её сечением. В этом случае удобнее применять линейный позиционно-чувствительный детектор, который проще по конструкции, существенно меньше по габаритам и гораздо дешевле, чем аналогичный двумерный детектор. Поэтому параллельно с пиксельными 2D полупроводниковыми детекторами развивается производство одномерных детекторов для рентгеновской дифрактометрии порошков [239, 259–261]. Технология изготовления этих двух видов позиционно-чувствительных детекторов существенно отличается, но принцип действия у них аналогичен, так же как похожи и их основные технические характеристики: быстродействие, радиационная стойкость, пространственное и энергетическое разрешение.

Одномерные позиционно-чувствительные рентгеновские детекторы активно разрабатывались и применялись в рентгеновской дифрактометрии порошков в последние три десятилетия XX в. Этими детекторами были в основном газоразрядные пропорциональные счётчики различных конструкций [34-36, 49]. Детекторы были громоздкими и легко подвергались радиационным повреждениям. Микростриповые, или полосковые, детекторы, разрабатывавшиеся для задач физики элементарных частиц [28, 29], оказались более привлекательными для рентгеновской дифрактометрии по сравнению с рядом других типов линейных координатных рентгеновских детекторов [34-36, 49, 218, 239, 259] благодаря высокой точности определения координат фотона, довольно высокой энергетической разрешающей способности, свойственной полупроводниковым детекторам, широкому динамическому диапазону, почти полному отсутствию собственного шума и высокой стойкости к воздействию прямого пучка рентгеновских лучей, свойственной кремниевым p-i-n-диодам.

Микростриповый детектор [28, 237] представляет собой ряд узких p-i-n-диодов, сформированных на одной полупроводниковой монокристаллической пластине (рис. 28б). Основой детектора служит тонкая (~300-500 мкм) пластина монокристаллического высокоомного кремния с проводимостью п-типа, которая является рабочим телом детектора. На одну из плоскостей пластины наносятся тонкие полоски металлических электродов (стрипы) для сбора сигнального тока (дырок), отстоящие друг от друга на расстоянии ≈ 20 мкм, а противоположная плоскость покрывается сплошным металлическим слоем микрометровой толщины, например, алюминием, для сбора тока электронов. Для предотвращения самопроизвольной инжекции электронов из металла в рабочий объём детектора под металлические коллекторные электроды имплантируют слои с повышенной концентрацией дырок (p⁺), как показано на рис. 286. На противоположной плоскости пластины детектора формируется слой сильнолегированного кремния n-типа (слой n⁺).

Фактически каждый стрип коллекторного электрода с имплантированной областью p-типа + слой обеднённого Si + имплантированная область n-типа с металлическим электродом является полупроводниковым p-i-n-диодом, а все полоски образуют одномерный ряд таких полупроводниковых диодов, расположенных с постоянным шагом по длине кристалла Si. Ширина электродных полосок и межстриповый шаг в основном определяют пространственную разрешающую способность детектора.

Для работы детектора в режиме дискретного счётчика квантов между слоями n^+ и p^+ прикладывается *напряжение полного обеднения* — обратное электрическое смещение (обычно $V \ge 100$ В), такое, чтобы вытеснить полностью все носители заряда из рабочего объёма детектора и распространить область обеднения основными носителями на всю толщину высокоомного Si, т.е. сделать его полупроводником i-типа [28, 29]. Как и в рассмотренном случае одиночного p-i-n-диода, рентгеновские фотоны при попадании в рабочий объём детектора поглощаются и образуют в обеднённом кристалле Si электронно-дырочные пары (рис. 286). Заряды из электронно-дырочных пар, сгенерированных поглощённым рентгеновским фотоном, разделяются приложенным к детектору электрическим полем и перемещаются к противоположным поверхностям: дырки к *ближайшим коллекторным электродам* считывания, где регистрируются импульсы их тока и пространственные координаты регистрирующих полосок, а электроны суммируются на общем электроде с противоположной стороны монокристаллической пластины.

Пространственное разрешение микростриповых детекторов достигает 10 мкм, а временное разрешение — 10^{-8} с, что на несколько порядков выше, чем у сцинтилляционных счётчиков, до настоящего времени применяемых в рентгеновской дифрактометрии. Кремниевые микростриповые детекторы и p-i-n-диоды имеют при комнатной температуре очень низкий уровень собственного шума и чрезвычайно стойки к воздействию излучения [28, 29, 34–36, 237, 239], в отличие от большинства рентгеновских детекторов.

Короткие линейные стриповые твердотельные детекторы в последнее время стали широко применяться и на порошковых дифрактометрах с фокусирующей геометрией, например Брэгга – Брентано [239, 259], для ускорения сбора рентгеновских дифракционных данных. Первые детекторы подобного типа появились и были испытаны на порошковых дифрактометрах в начале XXI в. Испытания [239] показали их очень высокую эффективность. Разработанный компанией PANalytical для серии дифрактометров X'Pert PRO микростриповый детектор X'Celerator [239] (рис. 28в) обеспечивает 100-кратное увеличение скорости измерения. Это означает, что сбор дифракционных данных, ранее требовавший трёх часов сканирования, теперь может быть выполнен менее чем за две минуты без ухудшения углового разрешения. Подобными детекторами в последние годы комплектуются почти все лабораторные рентгеновские порошковые дифрактометры, поставляемые ведущими производителями.

Главный и наиболее впечатляющий эффект от перехода к полупроводниковым детекторным технологиям по принципу p-i-n-диодов в рентгеновских экспериментах был получен от создания двумерных кремниевых детекторов, которые широко применяются не только в рентгеновской дифрактометрии [219], но без которых трудно представить современную медицинскую и техническую рентгенографию. Благодаря отмеченным выше достоинствам p-i-n-диодных кремниевых детекторов полупроводниковые пиксельные детекторы в последнее время вытесняют и заменяют 2D ССD-детекторы с люминесцентным сенсором, как на источниках СИ, так и в лабораторных рентгеновских дифрактометрах с рентгеновскими трубками.

Для производства полупроводниковых двумерных ионизационных матричных пиксельных детекторов параллельно развиваются две технологии [247, 248, 257]: технология *гибридных* детекторов и технология *монолитных* детекторов. Эти две конкурирующие технологии работают на одном принципе, но конструктивно построены по-разному. Детекторы первого типа — гибридные детекторы — состоят из контактно соединённых между собой двух разных частей: рентгеновского сенсора и микросхемы считывания электрического сигнала тогда как монолитные детекторы изготавливаются как единое целое с микросхемой обработки сигнала (обычно это специализированная заказная интегральная схема ССD) на одном кристалле Si, которая одновременно служит сенсором рентгеновских фотонов. В силу конструкции быстродействие у монолитных детекторов значительно выше, чем у гибридных. Но при их производстве возникает сложная проблема с выбором полупроводникового материала и с эффективностью сенсора, последней часто приходится жертвовать в угоду оптимизации обрабатывающей микросхемы. В гибридных детекторах и сенсор, и микросхема обработки могут выбираться оптимальным образом, хотя из-за сопряжения нескольких разных материалов страдает скорость передачи сигналов, т.е. быстродействие. Поэтому пока в производстве полупроводниковых 2D детекторов лидирует гибридная технология, по которой изготавливаются гибридные пиксельные матричные детекторы (HPAD -Hybrid Pixel Array Detector) [244]. Революционным моментом в становлении этой технологии стала разработка способа (рис. 28в) поэлементного паяного соединения кремниевых микросенсоров с микропикселями читающей и обрабатывающей интегральной матричной микросхемы [249, 254].

Первыми HPAD, пришедшими в рентгеновскую дифрактометрию, стали полупроводниковые пиксельные гибридные счётчики рентгеновских фотонов PILATUS³, созданные в Институте Пауля Шеррера (PSI, Швейцария) [237, 238] для работ на Швейцарском источнике синхротронного излучения SLS. Первый вариант детектора этого типа, состоящего из матрицы рентгеновских полупроводниковых p-i-n-диодных микросенсоров, каждый из которых жёстко связан с отдельной ячейкой специализированной обрабатывающей микросхемы, был создан в PSI в 2001 г. В настоящее время фирма DECTRIS, организованная при институте PSI, производит ряд моделей детекторов PILATUS 100K/200K/300K/6М и более новые модели [250], различающиеся размерами приёмного окна, размерами пикселей, габаритными размерами и весом. Для лабораторных рентгеновских установок наиболее подходящими по размерам и весу (~4 кг) являются детекторы PILATUS 100К (рис. 28д) и 200К [30].

Полупроводниковые гибридные пиксельные детекторы PILATUS [30, 237, 238, 256] состоят (рис. 28r - e) из двумерной матрицы микроскопических полупроводниковых p-i-n-диодов (рентгеновских сенсоров), изготовленных методами планарной технологии из высокоомного кремния, припаянных к пикселям считывающей специальной интегральной микросхемы (ASIC). Работает двумерный пиксельный полупроводниковый Si-детектор аналогично рассмотренному выше стриповому детектору, только положение регистрирующих имплантированных p^+ -областей в нём характеризуются не одной, а двумя координатами. Каждый гибридный

³ Название серии детекторов PILATUS, созвучное имени древнеримского префекта Иудеи в начале новой эры, на самом деле к нему отношения не имеет, а образовано своеобразным сокращением их полного названия: PIxeL ApparaTUs for the SLS (Swiss Light Source) — пиксельные приборы для Швейцарского источника света (SLS название источника синхротронного излучения в Швейцарии).

элемент полученной матрицы представляет собой полноценный полупроводниковый счётчик фотонов, преобразующий их энергию сразу в электрический сигнал. Детектор обладает энергетическим разрешением $\Delta \varepsilon \approx$ ≈ 500 эВ, достаточным, например, чтобы в характеристическом спектре излучения РТ выделить линию К_а и электронно, без использования металлического фильтра, исключить из регистрации линию К_в. Квантовая эффективность детектора PILATUS 100К близка к 100 % для фотонов с энергией 8 кэВ и ~ 50 % для 17,5 кэВ. Размер пикселя p-i-n-диодной сенсорной матрицы совпадает с размерами ячеек обрабатывающей интегральной микросхемы и составляет 172 × 172 мкм. Площадь приёмного окна детектора равна 83,8 × 33,5 мм. Передача сигнала близка к 100 %, а максимальная скорость счёта составляет 2×10^6 фотон с⁻¹ пиксель⁻¹, что в пересчёте на площадь приёмного окна в тысячи раз превосходит предельную скорость счёта "точечных" сцинтилляционных детекторов, бывших ранее наиболее популярными в рентгеновской монокристальной дифрактометрии. У этого детектора нет растекания сигнала по пикселям, собственный фон (шум) практически отсутствует, а p-i-n-диодные сенсоры обладают очень высокой радиационной стойкостью, выдерживая без повреждений длительное (сотни часов) воздействие прямого пучка излучения РТ и даже пучков СИ. Столь высокая радиационная стойкость является огромным преимуществом и достоинством новых гибридных кремниевых детекторов по сравнению с большинством счётчиков квантов предшествующих поколений.

В рентгеноструктурном анализе монокристаллов при измерениях детектором PILATUS кристалл можно вращать непрерывно, без открытия и закрытия заслонки пучка, на время передачи данных детектор просто отключает регистрацию. Сбор данных идёт со скоростью 3 с на кадр, при этом обработка и считывание данных занимают лишь 3 мс! По сравнению с временем экспозиции время считывания 3 мс очень мало и связанные с ним пропуски информации не ухудшают качество данных [255]. А главное, в отличие от ССD-детекторов, детектор PILATUS не добавляет в данные собственный шум.

Благодаря выдающимся техническим характеристикам в течение последних нескольких лет [31] гибридными пиксельными кремниевыми детекторами, подобными детекторам PILATUS, комплектуют свои приборы [262] разные производители дифрактометров, и не только монокристальных (например, Bruker AXS, PANalytical, Rigaku Oxford Diffraction, Stoe (Германия)).

В порошковой дифрактометрии двумерные детекторы оказались очень полезными при измерениях дифракционных профилей полного рассеяния и в дифракционных экспериментах для структурного анализа условно кристаллических материалов по формуле Дебая [3, 18, 226–228]. Например, сбор данных в методе парных распределений (PDF) с помощью точечного детектора на синхротроне может потребовать сканирования дифракционных углов длительностью до 24 ч, в то время как двумерным детектором это может быть сделано за доли секунды [226]. Другим преимуществом двумерного детектора является то, что текстуру можно исследовать и корректировать её искажающие эффекты непосредственно при измерениях интенсивности брэгговских линий напрямую по дебаевским кольцам, так как двумерный детектор регистрирует интенсивность в зависимости как

от угла 2θ , так и от азимутального угла. Интегрирование данных двумерного детектора в зависимости как от азимутального угла, так и от угла 2θ теперь является обычной практикой в рентгеновской дифрактометрии порошков [220].

Применения двумерных гибридных пиксельных детекторов в различных методах дифракционных измерений монокристалов, порошков и тонких плёнок [224, 263] активно продвигает корпорация Rigaku Oxford Diffraction, которая уже более 5 лет комплектует свои монокристальные рентгеновские дифрактометры [262] детекторами PILATUS3 R 200K [https://www.rigaku.com/en/ products/protein/pilatus200k]. В 2013 г. Rigaku начала производство собственного полупроводникового гибридного пиксельного детектора HyPix-3000 [264]. По техническим характеристикам [264] детектор НуРіх-3000 очень похож на PILATUS 100К: имеет окно с активной площадью около 3000 мм² (77,5 \times 38,5 мм по сравнению с 83,8 × 33,5 мм у PILATUS), правда, размеры пикселей у него почти вдвое меньше (100 мкм), т.е. вдвое выше пространственное разрешение. максимальная скорость счёта в пикселе около 10⁶ фотон с⁻¹. Привлекательная особенность детектора HyPix-3000 состоит в том, что он может применяться не только как 2D детектор с высоким пространственным разрешением, отсутствием собственного шума и высокой скоростью счёта, но работает и в режиме одномерного линейного детектора, и в режиме нульмерного точечного детектора.

7. Заключение

На рубеже XX и XXI вв. произошло интенсивное совершенствование инструментальных средств рентгеновской дифрактометрии — основного метода структурного анализа вещества в конденсированном состоянии. Этот прогресс коснулся всех главных составных частей рентгеновских дифрактометров: источников излучения, рентгеновской оптики и рентгеновских детекторов.

Главное в этом развитии, без сомнения, связано с успехами в создании ультраярких источников рентгеновского излучения. Совершенствование источников синхротронного излучения, появившихся в конце ХХ в. и за два с половиной десятилетия прошедших путь от источников первого поколения до специальных накопительных колец третьего поколения, и успехи в технологии рентгеновских лазеров на свободных электронах на основе линейных ускорителей продемонстрировали возможности колоссального повышения яркости источников РЛ. За 100 лет с момента появления первой рентгеновской трубки яркость источников РЛ удалось повысить всего лишь в 10⁶ раз, а за последние 20 лет благодаря источникам СИ третьего поколения и РЛСЭ яркость источников РЛ выросла в 10²⁰ раз! Однако дороговизна источников СИ делает их доступными лишь для небольшой части сообщества специалистов, работающих с рентгеновским излучением. Эти приборы используются в основном в области фундаментальной науки и малодоступны для решения аналитических задач. Стремление расширить доступ специалистов к таким источникам РЛ стимулировало разработку более дешёвых и менее громоздких источников излучения с похожими характеристиками.

На рубеже XX-XXI вв. были созданы принципиально новые источники рентгеновских лучей с беспрецедентно высокой яркостью [68, 71, 74, 96, 98, 106]. Появились элементы отражательной рентгеновской оптики с высокой пропускной способностью [22-24, 265] для очистки, монохроматизации, фокусировки и коллимирования пучков рентгеновских лучей, применимые не только на синхротронном излучении, но и в лабораторных дифрактометрах с РТ. Благодаря этим рентгенооптическим устройствам в сочетании с новейшими микрофокусными РТ [214, 215, 266] стали промышленно производиться и широко применяться ультраяркие источники РЛ [177, 193, 204, 266] для лабораторных рентгеновских дифрактометров, экономичные и высокоэффективные. Наконец, была реализована технология изготовления твердотельных полупроводниковых координатных линейных и двумерных рентгеновских детекторов [250, 254-257, 259] с высокой чувствительностью и квантовой эффективностью, с высоким быстродействием и амплитудным энергетическим разрешением, имеющих почти нулевой уровень собственного шума, радиационно-стойких настолько, что они не повреждаются даже при длительном воздействии прямого пучка из РТ. Применение таких детекторов принципиально изменило подход к экспериментам по дифракционным исследованиям монокристаллов, порошков и некристаллических материалов и повысило скорость сбора данных для рентгеноструктурного анализа в несколько раз.

С новым аналитическим оборудованием для рентгеновских дифракционных исследований, появившимся в последнее десятилетие, стало возможно рутинно использовать методы анализа материалов, которые раныше представляли в основном академический интерес, но не могли широко применяться из-за отсутствия технических возможностей, например, измерения дифрактограмм полного рассеяния, исследования структуры тонких плёнок скользящим пучком рентгеновского излучения. Многократно уменьшилось время сбора данных для монокристального рентгеноструктурного анализа. А главное, значительно возросла точность и надёжность структурного анализа.

Повышение яркости источников излучения — без сомнения, очень важный результат развития рентгеновских методов исследования, но в процессе этого развития появились источники с уникальной временной структурой, такие как синхротронные накопительные кольца, РЛСЭ [71, 77, 85, 87-91], источники обратного комптоновского рассеяния [113-115], лазерно-плазменные источники РЛ [116, 117, 135, 149, 162]. Появление импульсных источников излучения с выраженной временной структурой расширило область применения РСА на исследования структуры в динамике, с временным разрешением вплоть до фемтосекунд. Технологические достижения последних двух десятилетий в области источников РЛ сделали возможными такие исследования не только в центрах коллективного пользования на источниках СИ или РЛСЭ, но и в университетских и академических лабораториях, и в медицинских учреждениях.

Если сегодня можно уверенно сказать, что современная рентгеновская дифрактометрия для структурного анализа и дифракционных методов измерения структуры материалов сильно превзошла те инструментальные возможности, которые были в середине 1980-х годов, то приводимые в настоящем обзоре сведения дают основания предполагать, что в течение ближайшего десятилетия столь же впечатляющим будет успех в исследовании структурной динамики вещества методом сверхбыстрой дифракции рентгеновского излучения как в газовой фазе, так и в конденсированном состоянии.

Надо заметить, что совершенствование рентгеновских методов продолжается, особенно в области источников излучения. Как мы уже отмечали в обзоре, за 20 последних лет удалось повысить яркость источников РЛ в 10²⁰ раз благодаря гигантским современным РЛСЭ. Возможно, столь значительный прогресс может быть достигнут в обозримое время и в области сравнительно компактных источников излучения, пригодных для лабораторного применения. Тенденции для этого просматриваются. Например, видны конкуренты для современных РЛСЭ, являющихся сегодня самыми яркими источниками рентгеновских лучей. Конкуренция для этих гигантских машин на базе мультигигаваттных ускорителей электронов и длиннейших магнитных вставных устройств типа ондуляторов весьма вероятна со стороны лазерно-плазменных ускорителей электронов, обсуждавшихся в разделах 3.6, 3.7.

Использование источников ультракороткого лазерного излучения сделало возможным кардинальным образом изменить традиционные подходы к исследованию вещества с помощью синхронизированных импульсов ультраяркого рентгеновского излучения и достичь на этом пути высокого пространственно-временного разрешения. Концепция использования ультракоротких лазерных импульсов в сочетании с электронной оптикой, поддержанная развитием импульсной лазерной техники и появлением коммерчески доступных достаточно надёжных фемтосекундных лазеров, создала важные предпосылки для достижения в будущем временного разрешения на уровне нескольких десятков фемтосекунд, что сопоставимо с характерным периодом колебаний атомов в молекулах. Преодоление этого рубежа делает реалистичным создание "молекулярного кино" — наблюдения динамики атомов в пространственно-временном континууме, что помимо чисто фундаментального интереса имеет огромное практическое значение.

Благодарности. Автор благодарит Л.А. Асланова (химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) и А.А. Ищенко (МИРЭА — Российский технологический университет) за ценные обсуждения, советы и постоянную поддержку при написании обзора.

Список литературы

- 1. Chung F H, Smith D K (Eds) *Industrial Application of X-Ray* Diffraction (New York: Marcel Dekker, 2000)
- 2. Mittemeijer E J, Scardi P (Eds) *Diffraction Analysis of the Micro*structure of Materials (Berlin: Springer, 2004)
- Dinnebier R E, Billinge S J L (Eds) Powder Diffraction: Theory and Practice (Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008)
- Mittemeijer E J, Welzel U (Eds) Modern Diffraction Methods (New York: Wiley-VCH Verlag, 2013) https://doi.org/10.1002/ 9783527649884
- Kumar C S S R (Eds) X-Ray and Neutron Techniques for Nanomaterials Characterization (New York: Springer, 2016)
- Friedrich W, Knipping P, von Laue M Sitzungsberichte Kgl. Bayer. Akad. Wiss. 303 (1912); reprinted: Naturawissenschaften 39 361 (1952)
- 7. von Laue M Sitzungsberichte Kgl. Bayer. Akad. Wiss. 363 (1912)
- 8. Bragg W H, Bragg W L Proc. R. Soc. London A 88 428 (1913)
- 9. Bragg W H Phil. Trans. R. Soc. 215 253 (1915)

- Wulf G Phys. Z. 14 217 (2013); Пер. на русск. яз.: Вульф Ю В Избранные труды по кристаллофизике и кристаллографии (М. – Л.: ГИТТЛ, 1952) с. 326
- Guinier A Theorie et Technique de la Radiocristallographie 2nd ed. (Paris: Dunod, 1956); Пер. на русск. яз.: Гинье А Рентгенография кристаллов. Теория и практика (М.: ГИФМЛ, 1961)
- 12. Warren B E X-Ray Diffraction (Reading, Mass.: Addison-Wesley Publ. Co., 1969)
- Klug H P, Alexander L E X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials 2nd ed. (New York: John Wiley, 1974)
- 14. Arndt U W, Wonacott A J *The Rotation Method in Crystallography* (Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1977)
- Порай-Кошиц М А Основы структурного анализа химических соединений (М.: Высшая школа, 1989)
- 16. Blake A J et al. *Crystal Structure Analysis: Principles and Practice* 2nd ed. (Ed. W Clegg) (New York: Oxford Univ. Press, 2009)
- Pecharsky V K, Zavalij P Y Fundamental of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials 2nd ed. (Berlin: Springer, 2009)
- Egami T, Billinge S J L Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials 2nd ed. (Amsterdam: Elsevier, 2012)
- Sattler K D (Ed.) Handbook of Nanophysics: Principles and Methods (Boca Raton, Fl.: Taylor and Francis Group, CRC Press, 2011)
- Ischenko A A, Fetisov G V, Aslanov L A Nanosilicon: Properties, Synthesis, Applications, Methods of Analysis and Control (Boca Raton, Fl.: CRC Press, 2015)
- 21. Michaelsen C et al. Adv. X-Ray Anal. 42 308 (2000)
- 22. Kumakhov M A Proc. SPIE 4155 2 (2000)
- 23. Bilderback D H X-Ray Spectrom. 32 195 (2003)
- 24. Hertlein F et al. Part. Part. Syst. Charact. 22 378 (2006)
- 25. Shimizu K, Omote K Rigaku J. 24 1 (2008)
- 26. Wohlschlögel M et al. J. Appl. Cryst. 41 124 (2008)
- 27. Mundboth K et al. J. Synchrotron Rad. 2116 (2014)
- 28. Сандуковский В Г, Савельев В И ЭЧАЯ 22 1347 (1991)
- 29. Чилингаров А Г ЭЧАЯ 23 785 (1992)
- User Manual PILATUS Detector Systems. Version 1.2, Dectris Ltd. 06.02.2009
- 31. Skarzynski T Acta Cryst. D 69 1283 (2013)
- 32. Dauter Z, Jaskolski M, Włodawer A J. Synchrotron Rad. 17 433 (2010)
- 33. Duke E M H, Johnson L N Proc. R. Soc. Lond. A 466 3421 (2010)
- Фетисов Г В Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ (М.: Физматлит, 2007)
- Захарова Е В УФН 177 803 (2007); Zakharova E V Phys. Usp. 50 767 (2007) см. информацию о книге [34]
- 36. Bolotina N B Crystallogr. Rev. 15 143 (2009)
- 37. Clarck S M Crystallogr. Rev. 8 57 (2002)
- 38. Dong Y-H et al. J. Appl. Cryst. 36 1123 (2003)
- Buras B et al., in *International Tables for Crystallography* 3rd ed. (Ed. E Prince) (Dordrecht: D. Reidel Publ. Co., 2004) p. 84
- 40. Kämpfe B, Luczak F, Michel B Part. Part. Syst. Charact. 22 391 (2005)
- 41. Leng Y Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods (Singapore: John Wiley and Sons, 2008)
- 42. Порай-Кошиц М А *Практический курс рентгеноструктурного* анализа Т. 2 (М.: Изд-во МГУ, 1960)
- Glatter O, Kratky O (Eds) Small Angle X-Ray Scattering (New York: Academic Press, 1982)
- 44. Свергун Д И, Фейгин Л А Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние (М.: Наука, 1986); Пер. на англ. яз.: Feigin L A, Svergun D I Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering (New York: Plenum Press, 1987)
- 45. Helliwell J R Macromolecular Crystallography with Synchrotron Radiation (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1992)
- Young R A (Ed.) *The Rietveld Method* (Oxford: Oxford Univ. Press, 1995)
- 47. Ren Z et al. J. Synchrotron Rad. 6 891 (1999)
- Will G Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data (Berlin: Springer, 2006)
- Aslanov L A, Fetisov G V, Howard J A K Crystallographic Instrumentation (Oxford: Oxford Univ. Press, 1998)
- 50. Чернышев В В Из6. РАН Сер. хим. (12) 2174 (2001); Chernyshev V V Russ. Chem. Bull. 50 2273 (2001)

- Ladd M, Palmer R Structure Determination by X-Ray Crystallography. Analysis by X-Rays and Neutrons 5th ed. (New York: Springer, 2013)
- 52. Fawcett T et al. Powder Diffr. 32 63 (2017)
- Billinge S J L, Thorpe M F (Eds) Local Structure from Diffraction (New York: Kluwer Acad. Publ., 2002)
- Пытьев Ю П, Шишмарев И А Курс теории вероятностей и математической статистики для физиков (М.: Изд-во МГУ, 1983)
- 55. Borek D, Minor W, Otwinowski Z Acta Cryst. D 59 2031 (2003)
- Wilson A J C, in *International Tables for Crystallography* Vol. C, 1st online ed. (Dordrecht: D. Reidel Publ. Co., 2006) p. 666
- Фетисов Г В, в кн. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа Т. 2, 2-е изд. (Под ред. А А Ищенко) (М.: Академия, 2012) с. 153
- 58. Coolidge W D Phys. Rev. 2 409 (1913)
- 59. Coolidge W D, Dempster L E, Tanis H E (Jr.) Physics I 230 (1931)
- Als-Nielsen J, McMorrow D *Elements of Modern X-Ray Physics* 2nd ed. (New York: John Wiley and Sons, 2011)
- Тернов И М УФН 165 429 (1995); Ternov I M Phys. Usp. 38 409 (1995)
- Potylitsyn A P, Vnukov I E, in *Electron–Photon Interaction in Dense* Media (Ed. H Wiedemann) (Berlin: Springer, 2002) p. 25
- Baryshevsky V G, Feranchuk I D, Ulyanenkov A P Parametric X-Ray Radiation in Crystals: Theory, Experiment and Applications (Berlin: Springer, 2005)
- 64. Miaja-Avila L et al. Struct. Dyn. 2 024301 (2015)
- 65. Brenner C M et al. Plasma Phys. Control. Fusion 58 014039 (2016)
- 66. Mills D M et al. J. Synchrotron Rad. 12 385 (2005)
- Attwood D, Sakdinawat A X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Applications (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2017)
- 68. Mobilio S, Boscherini F, Meneghini C (Eds) *Synchrotron Radiation*. *Basics, Methods and Applications* (Berlin: Springer, 2015)
- Guinebretière R X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials (New York: Wiley, 2007) https://doi.org/10.1002/9780470612408
- 70. Wiedemann H Synchrotron Radiation (Berlin: Springer, 2003)
- Jaeschke E et al. (Eds) Synchrotron Light Sources and Free-Electron Lasers. Accelerator Physics, Instrumentation and Science Applications (Berlin: Springer, 2016)
- Thompson A C et al., X-Ray Data Booklet (LBNL/PUB-490 Rev. 3) 3rd ed. (Berkeley, Calif.: Lawrence Berkeley National Laboratory Univ. of California, 2009); http://xdb.lbl.gov/xdb-new.pdf
- Robinson A, X-Ray Data Booklet (LBNL/PUB-490 Rev. 3) 3rd ed. (Ed. A C Thompson) (Berkeley, Calif.: Lawrence Berkeley National Laboratory Univ. of California, 2009) pp. 2–21
- 74. Lightsources.org Collab. Light sources of the world, https://lightsources.org/lightsources-of-the-world/
- Siffalovic P et al., in X-Ray and Neutron Techniques for Nanomaterials Characterization (Ed. C S S R Kumar) (Berlin: Springer-Verlag, 2016) p. 507
- 76. Hemberg O, Otendal M, Hertz H M Appl. Phys. Lett. 83 1483 (2003)
- 77. Geloni G, Huang Z, Pellegrini C, in X-Ray Free Electron Lasers: Applications in Materials, Chemistry and Biology (Energy and Environment Series, No. 18, Eds U Bergmann, V K Yachandra, J Yano) (London: The Royal Society of Chemistry, 2017) p. 3
- Leoni M, Welzel U, Scardi P J. Res. Natl. Inst. Standards Technol. 109 27 (2004)
- Leoni M, in Ischenko A A, Fetisov G V, Aslanov L A Nanosilicon. Properties, Synthesis, Applications, Methods of Analysis and Control (Ischenko A A, Fetisov G V, Aslanov L A) (Boca Raton, FL: CRC Press, 2015) p. 519
- James R W The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays (London: G. Bell and Sons, 1948); Пер. на русск. яз.: Джеймс Р Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей (М.: ИЛ, 1950)
- 81. Coppens P et al. *Synchrotron Radiation Crystallography* (London: Academic Press, 1992)
- Кулипанов Г Н УФН 177 384 (2007); Kulipanov G N Phys. Usp. 50 368 (2007)
- Margaritondo G, in Synchrotron Radiation. Basics, Methods and Applications (Eds S Mobilio, F Boscherini, C Meneghini) (Berlin: Springer, 2015) p. 29
- Wiedemann H Particle Accelerator Physics (Berlin: Springer-Verlag, 2007)

- 85. Pellegrini C, Stöhr J Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A 500 33 (2003)
- Курилко В И, Ткач Ю В УФН 165 241 (1995); Kurilko V I, 86. Tkach Yu V Phys. Usp. 38 231 (1995)
- Huang Z, Kim K-J Phys. Rev. ST Accel. Beams 10 034801 (2007) 87.
- Emma P et al. Nature Photon. 4 641 (2010) 88.
- Yabashi M, Tanaka H, Ishikawa T J. Synchrotron Rad. 22 477 89. (2015)
- Kim K-J et al., in Proc. of the Intern. Particle Accelerator Conf. 90. IPAC'16, Busan, Korea, May 8-13, 2016, p. 801, paper MOPOW039 91.
- Madsen A, Sinn H CERN Courier 57 (6) 19 (2017) 92
- Kim K-J, Shvyd'ko Yu, Reiche S Phys. Rev. Lett. 100 244802 (2008) 93. Kim K-J, Shvyd'ko Yu V Phys. Rev. ST Accel. Beams 12 030703
- (2009)
- Li K, Deng H Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A 895 40 (2018) 94
- 95. Chergui M, Collet E Chem. Rev. 117 11025 (2017)
- The European XFEL in International Comparison, https:// 96. www.xfel.eu/facility/comparison/index_eng.html
- 97. Schmüser P et al. Free-Electron Lasers in the Ultraviolet and X-Ray Regime (Berlin: Springer, 2014)
- 98 Huang Z, Ingolf L Nature Photon. 6 505 (2012)
- Ishikawa T et al. Nature Photon. 6 540 (2012) 99.
- 100. The European XFEL Overview, https://www.xfel.eu/facility/overview/index_eng.html
- 101. Von der Linde D et al. Laser Part. Beams 19 15 (2001)
- Jaroszynski D A et al. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 364 689 (2006) 102.
- Gauthier J-C, in Progress in Ultrafast Intense Laser Science Vol. 1 103. (Berlin: Springer, 2006) p. 151
- 104. Ципенюк Ю М Фундаментальные и прикладные исследования на микротроне (М.: Физматлит, 2009)
- 105. CORDIS: Final Report LABSYNC, Laboratory compact light sources. Project ID: 213126. Belgium, 2012, http://cordis.europa. eu/result/rcn/54953_en.html
- 106. Yamada H et al., in Comprehensive Biomedical Physics Vol. 8 (Ed. A Brahme) (Amsterdam: Elsevier, 2014) p. 43
- 107. Лобко А С Экспериментальные исследования параметрического рентгеновского излучения (Минск: БГУ, 2006)
- Minkov D A, Yamada H Annu. J. Electron. 166 (2014) 108
- 109. Yamada H et al. Proc. SPIE 7078 70780P (2008)
- 110. Yamada H J. Synchrotron Rad. 5 1326 (1998)
- 111. Yamada H AIP Conf. Proc. 716 12 (2004)
- 112. Polyakov S N et al. Proc. SPIE 10243 102430Y (2017)
- 113. Eggl E et al. J. Synchrotron Rad. 23 1137 (2016)
- 114. Artyukov I A et al. Laser Part. Beams 34 637 (2016)
- 115. Artyukov I A et al. J. Phys. Conf. Ser. 784 012002 (2017)
- 116. Pfeifer T, Spielmann C, Gerber G Rep. Prog. Phys. 69 443 (2006)
- 117. Macchi A A Superintense Laser-Plasma Interaction Theory Primer (Berlin: Springer, 2013)
- 118 Walker P A et al. J. Phys. Conf. Ser. 874 012029 (2017)
- 119. Jaroszynski D A, Vieux G AIP Conf. Proc. 647 902 (2002)
- 120. Leemans W P et al. Nature Phys. 2 696 (2006)
- 121. Leemans W, Esarey E Phys. Today 62 (3) 44 (2009)
- 122. Leemans W P et al., in Particle Accelerator Conf., PAC'11, p. 1416, paper WEOBS1
- 123. Leemans W P et al. Phys. Rev. Lett. 113 245002 (2014)
- 124. Esarey E, Schroeder C B, Leemans W P Rev. Mod. Phys. 81 1229 (2009)
- 125. Corde S et al. Rev. Mod. Phys. 85 1 (2013)
- Malka V, in Laser-Plasma Interactions and Applications (Eds 126. P McKenna et al.) (Berlin: Springer, 2013) p. 281
- 127. Wang X et al. Nature Commun. 4 1988 (2013)
- 128. Rini M Physics 7 126 (2014)

3*

- 129. Костюков И Ю, Пухов А М УФН 185 89 (2015); Kostyukov I Yu, Pukhov A M Phys. Usp. 58 81 (2015)
- 130. Maier A R, Kirchen M, Grüner F, in Synchrotron Light Sources and Free-Electron Lasers (Eds E Jaeschke et al.) (Cham: Springer, 2016) p. 225
- 131. Giulietti D, Gizzi L A Riv. Nuovo Cimento 21 1 (1998)
- 132. Арцимович Л А, Сагдеев Р З Физика плазмы для физиков (М.: Атомиздат, 1979)
- 133. Rousse A et al. Phys. Rev. E 50 2200 (1994)
- 134. Jiang Z et al. Phys. Plasmas 2 1702 (1995)
- 135. Schwoerer H, in Femtosecond Technology for Technical and Medical Applications (Eds F Dausinger, F Lichtner, H Lubatschowski) (Berlin: Springer-Verlag, 2004) p. 235

136. Gibbon P Short Pulse Laser Interactions with Matter: An Introduction (London: Imperial College Press, 2005)

35

- Цукерман В А, Тарасова Л В, Лобов С И УФН 103 319 (1971): 137 Tsukerman V A, Tarasova L V, Lobov S I Sov. Phys. Usp. 14 61 (1971)
- 138. Mead S W et al. Appl. Opt. 11 345 (1972)
- 139. Mallozzi P J et al. J. Appl. Phys. 45 1891 (1974)
- 140. Rumsby P T J. Microsc. 138 245 (1985)
- 141. Виноградов А В, Шляпцев В Н Квантовая электроника 14 5 (1987); Vinogradov A V, Shlyaptsev V N Sov. J. Quantum Electron. 17 1 (1987)
- 142. Гамалий Е Г, Розанов В Б, в кн. Физическая энциклопедия (Гл. ред. А М Прохоров) Т. 2 (М.: Советская энциклопедия, 1990) c. 552
- 143. Андреев А А, Яшин В Е, Чарухчев А В УФН 169 72 (1999); Andreev A A, Yashin V E, Charukhchev A V Phys. Usp. 42 66 (1999)
- 144. Wharton K B et al. Phys. Rev. E 6402 025401(R) (2001)
- 145. Ищенко A A и др. УФН 184 681 (2014); Ishchenko A A et al. Phys. Usp. 57 633 (2014)
- 146. Ischenko A A, Weber P M, Miller R J D Ycnexu xumuu 86 1173 (2017); Russ. Chem. Rev. 86 1173 (2017)
- 147. Ищенко А А Структура и динамика свободных молекул и конденсированного вещества (М.: Физматлит, 2018)
- 148. Ditmire T et al. Radiat. Phys. Chem. 70 535 (2004)
- 149 Compant La Fontaine A, Courtois C, Lefebvre E Phys. Plasmas 19 023104 (2012)
- 150. Mulser P, Sigel R, Witkowski S Phys. Rep. 6 187 (1973)
- Гордиенко В М, Савельев А Б УФН 169 78 (1999); Gordien-151.
- ko V M, Savel'ev A B Phys. Usp. 42 72 (1999) 152
- Jiang Y, Lee T, Rose-Petruck C G J. Opt. Soc. Am. B 20 229 (2003) 153.
- Ledingham K W D et al., arXiv:1106.4152
- 154. Mourou G A, Tajima T, Bulanov S V Rev. Mod. Phys. 78 309 (2006)
- 155. Perry M D, Mourou G Science 264 917 (1994)
- 156. Umstadter D J. Phys. D 36 R151 (2003)
- 157. Joshi C J, Corkum P B Phys. Today 48 (1) 36 (1995)
- 158. Popmintchev T et al. Science 336 1287 (2012) 159. Gibbon P, CERN Yellow Report CERN-2016-001 (Geneva:
- CERN 2016): arXiv:1705 10529
- 160. Elsaesser T, Woerner M Acta Cryst. A 66 168 (2010)
- 161. Zamponi F et al. Appl. Phys. A 96 51 (2009)
- Fullagar W et al. Rev. Sci. Instrum. 78 115105 (2007) 162.
- 163. Bargheer M et al. Appl. Phys. B 80 715 (2005) 164.
- Edwards R D et al. Appl. Phys. Lett. 80 2129 (2002) 165. Andreev A A et al. Phys. Rev. E 65 026403 (2002)
- Salzmann D et al. Phys. Rev. E 65 036402 (2002) 166.
- Андреев А А, Платонов К Ю Квантовая электроника 41 515 167. (2011); Andreev A A, Platonov K Yu Quantum Electron. 41 515 (2011)
- 168. Tajima T, Dawson J M Phys. Rev. Lett. 43 267 (1979)
- 169. Esarey E et al. IEEE Trans. Plasma Sci. 24 252 (1996)
- 170. Hooker S M Nature Photon. 7 775 (2013)
- 171. Stephan F, Krasilnikov M, in Synchrotron Light Sources and Free-Electron Lasers: Accelerator Physics, Instrumentation and Science Applications (Eds E J Jaeschke, S Khan, J R Schneider) (New York: Springer, 2016) p. 561
- 172. Fuchs M et al. Nature Phys. 5 826 (2009)
- 173. Korn G Physics 7 125 (2014)

Charact. 22 384 (2005)

184.

- 174. Loulergue A et al. New J. Phys. 17 023028 (2015)
- 175. Jenkins R, Snyder R L Introduction to X-Ray Powder Diffractometry (New York: Wiley, 1996)
- Mathieu M, Steier V Xenocs News Lett. 8 1 (2008) 176.
- 177. Schulz T et al. J. Appl. Cryst. 42 885 (2009)
- MacDonald C A X-Ray Opt. Instrum. 2010 867049 (2010) 178.
- 179. MacDonald C A, Owens S M, Gibson W M J. Appl. Cryst. 32 160 (1999)

Bjeoumikhov A, Bjeoumikhova S, Wedell R Part. Part. Syst.

Kumakhov M A Proc. SPIE 5943 59430B (2006) 180

183. Cornaby S et al. Adv. X-Ray Anal. 50 194 (2006)

185. Болотоков А и др. Аналитика (4) 14 (2012)

186. Arndt U W J. Appl. Cryst. 23 161 (1990)

- Kumakhov M A Proc. SPIE 4765 20 (2002) 181.
- 182. Gibson D, Gibson W Adv. X-Ray Anal. 45 286 (2002)

187. Bjeoumikhov A et al. X-Ray Spectrom. 34 493 (2005)

- 188. Schields P J et al. Powder Diffraction 17 (2) 70 (2002)
- 189. Hart M, Berman L Acta Cryst. A 54 850 (1998)
- 190. Schuster M et al. Proc. SPIE 3767 183 (1999)
- 191. Schuster S M, Göbel H Adv. X-Ray Anal. 39 57 (1997)
- 192. Yang C, Courville A, Ferrara J D Acta Cryst. D 55 1681 (1999)
- 193. Wiesmann J et al. Acta Cryst. A 66 s291 (2010)
- 194. Omote K, Harada J Adv. X-Ray Anal. 43 192 (2000)
- 195. Bergmann A et al. J. Appl. Cryst. 33 869 (2000)
- 196. Vetterling W T, Pound R V J. Opt. Soc. Am. 66 1048 (1976)
- 197. Kumakhov M A Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 48 283 (1990)
- 198. Gubarev M et al. J. Appl. Cryst. 33 882 (2000)
- 199. Engström P et al. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 36 222 (1989)
- 200. Huang R, Bilderback D H J. Synchrotron Rad.13 74 (2006)
- Gillilan R E et al. J. Synchrotron Rad. 17 227 (2010)
 Аркадьев В А, Кумахов М А, Фаязов Р Ф Письма в ЖТФ 14 226 (1988); Arkad'ev V A, Kumakhov M A, Fayazov R F Sov. Tech.
- *Phys. Lett.* **14** 101 (1988) 203. Бушуев В А, Оруджалиев М Н, Кузьмин Р Н *Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика. Астрономия* **31** (1) 76 (1990)
- 204. Bjeoumikhov A et al. X-Ray Spectrom. 33 312 (2004)
- 205. Engström P et al. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A 302 547 (1991)
- 206. Riekel C et al. *Macromolecules* **30** 1033 (1997)
- 207. Oosterkamp W J, Philips L Res. Rep. 3 303 (1948)
- 208. Панкратов Е Л, Чхало Н И *ТВТ* 44 770 (2006); Pankratov E L, Chkhalo N I *High Temp.* 44 766 (2006)
- Lundström U, MetalJet X-Ray Sources for High Intensity X-Ray Beams. NIS Colloquium, X-Ray Induced Modifications in Materials: Applications and Challenges (Torino: Univ. di Torino, 2017); http://www.solid.unito.it/XIMM/EXCILLUM.pdf
- 210. Wiesmann J et al. Part. Part. Syst. Charact. 26 112 (2009)
- 211. Rackwitz V J. Anal. Atom. Spectrom. 26 499 (2011)
- 212. Rackwitz V, Warrikhoff A, Hodoroab V-D J. Anal. Atom. Spectrom. 29 458 (2014)
- 213. Hemberg O E, Otendal M, Hertz H M Opt. Eng. 43 1682 (2004)
- 214. Larsson D et al. Rev. Sci. Instrum. 82 123701 (2011)
- 215. Espes E et al. Proc. SPIE 9212 92120J (2014)
- 216. Graf J et al. Acta Cryst. A 73 C1249 (2017)
- 217. Arndt U W, Gilmore D J J. Appl. Cryst. 12 1 (1979)
- Асланов Л А Инструментальные методы рентгеноструктурного анализа (М.: Изд-во МГУ, 1983)
- 219. He B B *Two-Dimensional X-Ray Diffraction* 2nd ed. (Hoboken, NJ: Wiley, 2018)
- 220. Namatane Y et al. Rigaku J. 34 (1) 9 (2018)
- 221. Hinrichsen B, Dinnebier R E, Jansen M, in *Powder Diffraction: Theory and Practice* (Eds R E Dinnebier, S J L Billinge) (Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008) Ch. 14
- 222. Ponchut C J. Synchrotron Rad. 13 195 (2006)
- 223. Madden T et al. J. Phys. Conf. Ser. 493 012016 (2014)
- 224. Ohbuchi A Rigaku J. 31 (1) 4 (2015)
- 225. Basolo S et al. J. Synchrotron Rad. 14 151 (2007)

- 226. Chupas P J et al. J. Appl. Cryst. 36 1342 (2003)
- 227. Billinge S J L Z. Kristallogr. Suppl. 26 17 (2007)
- 228. Toby B H et al. J. Appl. Cryst. 46 1058 (2013)
- 229. Gelisio L, Scardi P Acta Cryst. A 72 608 (2016)
- 230. Gruner S M, Tate M W, Eikenberry E F *Rev. Sci. Instrum.* **73** 2815 (2002)
- 231. Klein C, marXperts GmbH, Application Note (2014)
- 232. Amemiya Y et al. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A 266 645 (1988)
- 233. Dauter Z, Wilson K S Acta Phys. Polon. A 86 477 (1994)
- 234. He T et al. Proc. SPIE 8142 81421Q (2011)
- 235. Product Sheet SC-XRD 31, Order No. DOC-S86-EXS031 V2. Bruker AXS Inc. (2011)
- Brönnimann C, Trüb P, in Synchrotron Light Sources and Free-Electron Lasers (Eds E Jaeschke, S Khan, J R Schneider) (New York: Springer, 2016) p. 995
- 237. Schmitt B et al. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A 518 436 (2004)
- 238. Hülsen G et al. AIP Conf. Proc. 705 1009 (2004)
- 239. Philips Analytical X'Celerator J. Appl. Cryst. 34 538 (2001)
- 240. Dauter Z Acta Cryst. D 55 1703 (1999)
- 241. Pflugrath J W Acta Cryst. D 55 1718 (1999)
- 242. Mueller M, Wang M, Schulze-Briese C Acta Cryst. D 68 42 (2012)
- 243. STOE X-area software manual. STOE and Cie GmbH. September
- 21 (2011)
- 244. Wenger E et al. Acta Cryst. B 70 783 (2014)
- 245. Webb J E, Patent US 3415992 A. Published 10.12.1968, Filed 28.12.1965
- 246. Pennicard D et al. MRS Bull. 42 445 (2017)
- 247. Lowe B G, Sareen R A Semiconductor X-Ray Detectors (Boca Raton, Fl.: CRC Press, 2014)
- 248. Awadalla S, Iniewski K (Eds) Solid-State Radiation Detectors: Technology and Applications (Boca Baton, Fl.: CRC Press, 2015)
- 249. Boudet N et al. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A 510 41 (2003)
- 250. Dinapoli R et al. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A 650 79 (2011)
- 251. Hamstra R H, Wendland P Appl. Opt. 11 1539 (1972)
- 252. Jach T Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A 299 76 (1990)
- 253. Kirkland J P et al. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A 266 602 (1988)
- 254. Broennimann Ch et al. J. Synchrotron Rad. 13 120 (2006)
- 255. Henrich B et al. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A 607 247 (2009)
- 256. Donath T et al. J. Phys. Conf. Ser. 425 062001 (2013)
- 257. Hatsui T, Graafsma H IUCrJ 2 371 (2015)
- 258. Ramírez-Jiménez F J AIP Conf. Proc. 857 121 (2006)
- 259. Kriegner D et al. J. Appl. Cryst. 48 613 (2015)
- 260. Gerndt E et al. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A 624 350 (2010)
- 261. Gao M et al. J. Appl. Cryst. **49** 1182 (2016)
- 262. "XtaLAB P200" *Rigaku J.* **29** (2) 26 (2013)
- 263. Shiramata Y *Rigaku J*. **32** (1) 3 (2016)
- 205. Simamata 1 Riguku 5.52(1)5(2010)
- "High-resolution/high-speed 2D photon counting X-ray detector HyPix-300" *Rigaku J.* 30 (2) 38 (2014)
- 265. Michaelsen C et al. Adv. X-Ray Anal. 42 308 (2000)
- 266. Hasse B et al. Proc. SPIE 10387 103870B (2017)

X-ray diffraction methods for structural diagnostics of materials: progress and achievements

G.V. Fetisov

Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Leninskie gory 1, str. 3, 119991 Moscow, Russian Federation E-mail: g.fetisov@mail.ru

Development of X-ray diffractometry at the turn of the 20th and 21st centuries is presented. The review covers instrumentation development for structural studies based on the usage of both standard continuously radiating X-ray generators and state-of-the-art sources of ultrashort and ultra-bright X-ray pulses. The latter technique enables investigation of the structural dynamics of condensed matter in a 4D space-time continuum with a resolution of up to a tenth of femtosecond. New engineering approaches to enhancing sensitivity, accuracy, and efficiency of X-ray diffraction experiments are discussed including new and promising X-rays sources, reflective collimating and focusing X-ray optics, fast low-noise and radiation-resistant position-sensitive X-ray detectors, as well as a new generation of X-ray diffractometers developed based on these elements. Presentation is focused on modern engineering solutions that enable academic and applied-research laboratories to perform on-site the X-ray diffraction studies that earlier were only feasible using synchrotron radiation sources at international resource sharing centers.

Keywords: X-ray diffraction, synchrotron radiation, X-ray diffractometers, pulse X-ray sources, laser-plasma X-ray sources, alternative X-ray sources, X-ray free-electron lasers, reflective X-ray optics, multilayer thin-film X-ray reflectors, semiconductor position-sensitive X-ray detectors, two-dimensional hybrid pixel detectors

PACS numbers: 07.85.-m, 42.55.Vc, 61.05.C-Bibliography — 266 references Uspekhi Fizicheskikh Nauk 190 (1) 2-36 (2020) DOI: https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.10.038435

Received 10 August 2018, revised 15 September 2018 Physics – Uspekhi 63 (1) (2020) DOI: https://doi.org/10.3367/UFNe.2018.10.038435