

УДК 537. 2:539.1.87

Мессбауэровская спектрометрия в скользящей геометрии — метод исследования ультратонких слоев поверхности. 1. Аппаратура и методика / С. М. Иркаев, М. А. Андреева, В. Г. Семенов, Г. Н. Белозерский, О. В. Гришин // Научное приборостроение.-1992.-Т.2. - N 2. -С. 70-84.

Описан мессбауэровский спектрометр для исследования ультратонких слоев поверхности при скользящих углах падения резонансного излучения, позволяющий проводить регистрацию мессбауэровских спектров по четырем независимым каналам одновременно. Продемонстрированы возможности спектрометра при исследовании пленок металлического железа. Измеренные при различных углах скольжения мессбауэровские спектры отраженного излучения и вторичных электронов указывают на высокую чувствительность метода к глубине исследуемой поверхности. Библ. -14 назв. Ил.-6.

---

**С. М. Иркаев**

*(Институт аналитического приборостроения РАН, С.-Петербург)*

**М. А. Андреева**

*(Московский государственный университет)*

**В. Г. Семенов, Г. Н. Белозерский, О. В. Гришин**

*(С.-Петербургский государственный университет)*

## **МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ В СКОЛЬЗЯЩЕЙ ГЕОМЕТРИИ — МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ УЛЬТРАТОНКИХ СЛОЕВ ПОВЕРХНОСТИ**

### **I. Аппаратура и методика\***

Мессбауэровская спектроскопия в скользящей геометрии может служить одним из самых информативных методов исследования процессов взаимодействия электромагнитного излучения с поверхностью. В этой геометрии углы скольжения излучения относительно поверхности образца изменяются в диапазоне от единиц до десятков миллирадиан, обеспечивая широкие возможности для послойного анализа.

Результаты, полученные при использовании рентгеновской спектроскопии в скользящей геометрии, хорошо известны и привели к пониманию многих явлений на атомно-кристаллическом уровне [1]. Отличительной особенностью мессбауэровской спектроскопии в скользящей геометрии является то, что в формировании спектров, наряду с процессами взаимодействия излучения с электронной оболочкой, принимают участие и процессы взаимодействия с ядром, причем появляется возможность экспериментально варьировать ядерный вклад, изменяя условия резонанса [2]. Это позволяет получать дополнительную, по сути уникальную, информацию о микрофазовом состоянии, динамических процессах, особенностях сверхтонких электрических, магнитных взаимодействий и электронной структуры атомов на поверхности.

Для изучения ультратонких слоев особый интерес представляют углы, при которых возникает полное внешнее отражение (ПВО) резонансного излучения. Исследование взаимодействия этого излучения с веществом в условиях ПВО актуально также для создания резонансных волноводов, передачи информации на большие расстояния, сверхмонохроматизации синхротронного излучения с целью получения нераспадающихся поляризованных, квантованных по времени, узконаправленных источников  $\gamma$ -излучения и т. д. [3, 4].

Экспериментальное подтверждение явления ПВО мессбауэровского излучения было представлено в работах [5—7]. В этих экспериментах в широкой области углов скольжения измерялись мессбауэровские спектры отраженного  $\gamma$ -излучения и установлены основные закономерности спектров, наблюдаемых выше и ниже критического угла.

\* Настоящая статья состоит из трех частей. Части II и III, которые будут публиковаться в следующих номерах журнала, посвящены теоретическому анализу взаимодействия мессбауэровского излучения при скользящих углах падения с изотропной и многослойной анизотропной резонансной средой и возникающих при этом особенностях; экспериментальным результатам и их интерпретации на основе развитой теории; выявлению возможностей и путей развития предлагаемого метода.

Новый импульс мессбауэровские исследования ПВО получили после того, как в работе [8] было показано, что можно увеличить светосилу и информативность экспериментов, если регистрировать вторичное излучение, возникающее при разрядке резонансного уровня, (электроны конверсии и Оже-электроны), и были отмечены особенности формирования мессбауэровских спектров в этом случае.

Экспериментальным наблюдениям ПВО на электронах конверсии посвящены работы [9, 10], в которых качественно продемонстрирована чувствительность метода к состоянию поверхности. Однако в этих работах отсутствует анализ аномального характера взаимодействия мессбауэровского излучения с резонансной средой при скользящих углах падения.

Полное внешнее отражение имеет место для  $\gamma$ -излучения, падающего на гладкую поверхность среды, которая характеризуется восприимчивостью  $\chi = 2(n - 1) = -2\delta + 2i\beta$  под скользящим углом  $\theta$  меньшим, чем некоторый критический угол  $\theta_c$ , определяемый соотношением

$$\theta_c^2 = 2\delta, \quad (1)$$

где  $\delta$  и  $\beta$  — реальная и мнимая части комплексного показателя преломления  $n$ , соответственно.

Если отражающая среда прозрачна ( $\text{Im } \chi = 0$ ), то при скользящих углах  $\theta \leq \theta_c$  нормальная составляющая волнового вектора преломленного излучения имеет чисто мнимый характер, и коэффициент отражения  $R$  становится равным единице.

Для реальных сред всегда присутствует поглощение и  $\text{Im } \chi \neq 0$ , так что в области скользящих углов  $R < 1$ . Однако интенсивность отраженной волны сравнима с интенсивностью падающей волны, поэтому диапазон углов, где  $\theta \sim \chi$ , описывается как область полного внешнего отражения.

Глубина проникновения излучения в среду определяется восприимчивостью и углом скольжения. Если определить  $d$  как глубину, на которой интенсивность преломленной волны падает в  $e$  раз, то в области скользящих углов

$$d_{\perp} = \frac{\lambda}{4\pi \text{Im} \sqrt{\theta^2 + \chi}}. \quad (2)$$

Рассчитанные зависимости глубины проникновения мессбауэровского излучения в резонансную среду от разности энергий падающего излучения и точного резонанса и от угла скольжения представлены на рис. 1.

Поскольку  $\chi$  содержит два члена, которые обусловлены нерезонансным электронным и резонансным ядерным рассеянием  $\chi = (\chi_{el} + \chi_{nucl})$ , и ядерный вклад зависит от энергии падающего излучения  $E_{\gamma}$ , то необходимо учесть, что  $d_{\perp}$  также является функцией  $E_{\gamma}$ , и эта глубина, благодаря эффектам преломления, в общем случае будет неодинакова для энергий выше и ниже резонансной. На рис. 1, а сплошными линиями показана глубина проникновения излучения в зависимости от отклонения его энергии от точного резонанса для общего случая  $\chi = (\chi_{el} + \chi_{nucl})$  и пунктирными — для  $\chi_{nucl} = 0$  при различных углах скольжения  $\theta$ .

При расчете приведенных кривых для  $\chi_{el}$  использовалось значение

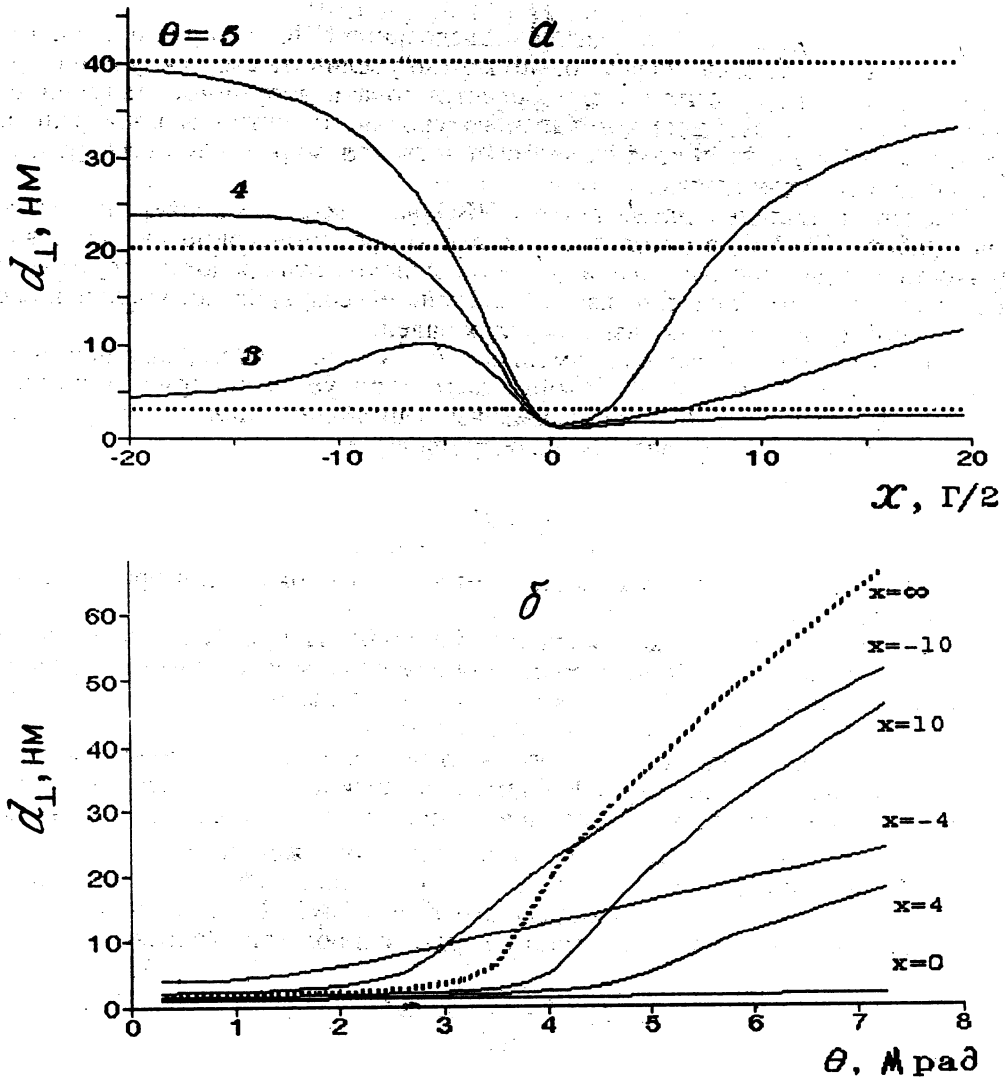


Рис. 1. Зависимости  $d_{\perp}$  для резонансной среды от  $x$  для углов  $\theta = 3, 4, 5$  мрад (а) и от  $\theta$  для  $x = \pm 4, \pm 10, \pm \infty$  (б)

$$(-13.0 + 1.3i) 10^{-6}, \quad (3)$$

которое соответствует металлическому железу, а для ядерной компоненты

$$\chi_{\text{nucl}} = -\frac{48}{x + i} 10^{-6}, \quad (4)$$

где  $x$  — разность энергий падающего излучения  $E_{\gamma}$  и резонанса  $E_R$  в единицах полуширины резонансной линии  $\Gamma/2$ .

Чувствительность метода по поверхности обусловлена резким уменьшением глубины проникновения излучения  $d_{\perp}$  в среду при скользящих углах в области полного внешнего отражения (см. рис. 1, б). Резкое падение амплитуды преломленной волны объясняется образованием над поверхностью среды зеркально отраженной волны.

Проведенные расчеты показывают, что минимальная глубина проникновения для рассматриваемого случая находится в диапазоне 2—3 нм. Взаимодействие излучения со средой при скользящих углах падения в диапазоне ПВО также асимметрично с разных сторон от резонанса, что и должно наблюдаться экспериментально.

Широкое применение метода мессбауэровской спектроскопии в скользящей геометрии ограничено двумя причинами: отсутствием серийного оборудования и отсутствием теоретических методов интерпретации мессбауэровских спектров. В публикуемой части статьи описана работа по преодолению этих ограничений. С этой целью оптимизированы условия регистрации мессбауэровских спектров и разработан спектрометр, предназначенный для экспериментов в широкой области скользящих углов падения резонансного излучения.

Отличительной особенностью разработанного в Институте аналитического приборостроения РАН спектрометра является возможность производить измерения спектров одновременно по четырем независимым каналам:  $\gamma$ -излучение, зеркально отраженное ядрами и электронами атомов; электроны конверсии и Оже-электроны, переизлученные атомами; характеристическое рентгеновское излучение;  $\gamma$ -излучение, резонансно рассеянное ядрами. Одновременная регистрация всех типов излучения при скользящих углах падения позволяет значительно сократить время, затрачиваемое на измерение, и повысить достоверность и надежность экспериментальных результатов, поскольку вся информация извлекается в течение одного эксперимента от образца, находящегося в одинаковых условиях. Результаты, полученные при таком комплексном исследовании, дополняют друг друга и позволяют получать более полные данные как о структуре ультратонких слоев исследуемой поверхности, так и об особенностях взаимодействия излучения с веществом в скользящей геометрии.

### Устройство и работа спектрометра

Конструкция аналитической стойки мессбауэровского спектрометра обеспечивает простоту и надежность в установлении, измерении и определении угла скольжения; удобство в изменении угловой расходимости пучка, а также возможности смены образца без нарушения геометрии эксперимента, фиксации расстояния *источник — коллиматор — образец*, быстрого поворота образца от диапазона углов в области ПВО до  $90^{\circ}$ .

Кроме того, спектрометр обеспечивает необходимый скоростной диапазон сканирования, линейность, долговременную стабильность, одновременную и эффективную регистрацию спектрометрической информации по четырем каналам.

Спектрометр состоит из аналитической стойки и электронной системы управления, накопления и обработки спектрометрической информации (рис. 2). Электронная система включает в себя драйвер модулятора (MD), четыре дискриминатора (одноканальные амплитудные анализаторы со встроенными усилителями — SCA), два двухканальных высоковольтных источника питания детекторов (HV), четыре специализированных накопителя  $4K \times 24$

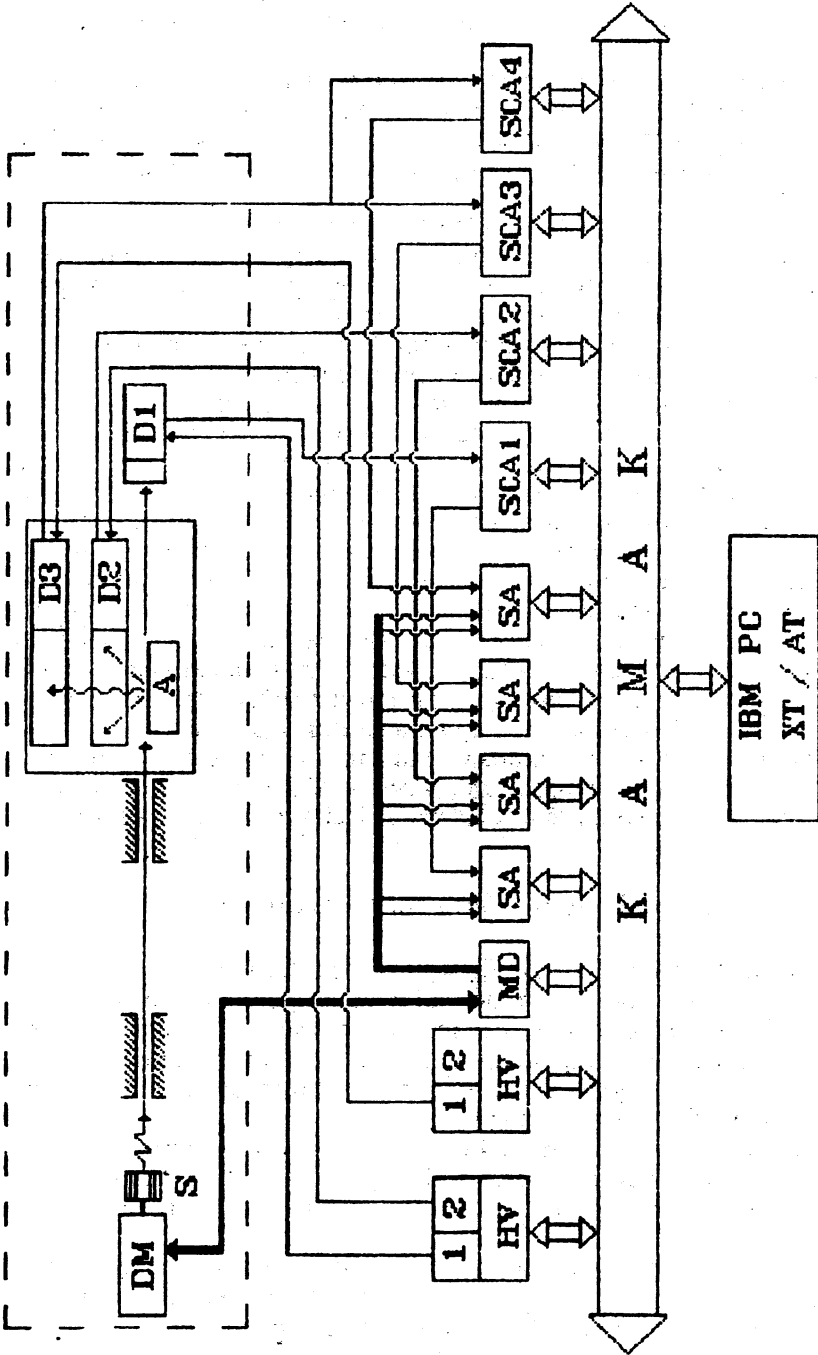


Рис. 2. Блок — схема мессбауровского спектрометра

(SA), контроллер крейта КАМАК, адаптер связи IBM - КАМАК, набор кабелей и жгутов. Система выполнена в стандарте КАМАК и управляется персональным компьютером, совместимым с IBM.

Радиоактивный источник S укрепляется на подвижную часть доплеровского модулятора DM, а исследуемый объект A помещается внутрь рабочего объема комбинированного детектора, состоящего из двух камер: D2 и D3, регистрирующих вторичное излучение. Отраженное образцом  $\gamma$ -излучение регистрируется детектором D1.

Драйвер модулятора MD выдает сигналы напряжения для DM, приводя его подвижную часть в движение по заданному закону. Кроме того, драйвер модулятора вырабатывает импульсы старта и переключения ячеек (каналов) памяти для синхронизации всей системы. Стартовые и каналные импульсы подаются на служебные входы специализированных накопителей 4Kx24— SA. С детекторов электрические сигналы поступают в преусилители и затем, после формирования, на входы встроенных в модуль SCA усилителей. Выделенные по амплитуде и нормализованные (TTL) импульсы с выходов SCA подаются для пересчета на информационные входы специализированных накопителей SA. Точное соответствие между рабочей частью цикла движения и ячейкой памяти SA обеспечивается стартовыми и каналными импульсами. Высоковольтные напряжения для детекторов подаются с модулей HV.

Цикл накопления начинается с приходом стартового импульса и прекращается после прохождения 4096-канальных импульсов. Спектры с использованием основной программы могут быть выведены без прерывания накопления на экран монитора компьютера.

Основная программа обеспечивает установку высокого напряжения, параметров SCA (полярность входных импульсов, коэффициент усиления, ширину окна), закон перемещения, знак и диапазон изменения скорости для DM, а также визуализацию спектров и вывод их на периферийные устройства.

Аналитическая стойка спектрометра (рис. 3) состоит из виброгасящей платформы, подвешенной на амортизаторах. На платформе укрепляются направляющие типа "ласточкин хвост", на которых располагаются доплеровский модулятор 1; коллимационное устройство 2 для формирования узконаправленного плоскопараллельного пучка; комбинированный детектор 3 для одновременной и раздельной регистрации вторичных излучений, внутри которого устанавливается исследуемый образец 4; экран для юстировки 5; щелевая маска 6 и сцинтилляционный детектор 7, регистрирующий отраженное  $\gamma$ -излучение.

Узкий плоскопараллельный пучок  $\gamma$ -квантов от источника S, жестко фиксированного на доплеровском модуляторе, формируется коллимационным устройством и попадает через входное окно комбинированного детектора на установленный в его рабочем объеме исследуемый образец 4. Вторичное излучение регистрируется в отдельных объемах комбинированного детектора, а отраженное поверхностью образца  $\gamma$ -излучение, пройдя выходное окно детектора и щелевую маску 6, регистрируется сцинтилляционным детектором.

Комбинированный детектор представляет собой двухкамерный газовый пропорциональный счетчик для регистрации электронов конверсии и Оже-электронов, рентгеновского и  $\gamma$ -излучения. Рентгеновское характеристическое и  $\gamma$ -излучение, испускаемое образцом, практически без ослабления проходят через чувствительный объем камеры для регистрации электронов, бериллиевую фольгу толщиной 50 мкм, разделяющую объемы камер, и регистрируется в верхней камере.

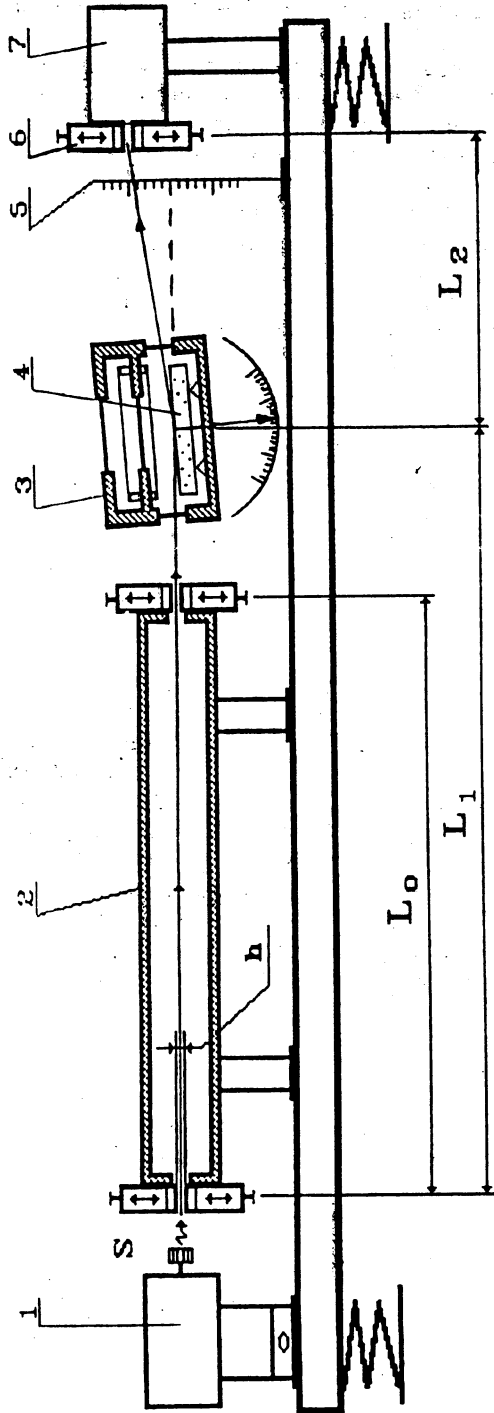


Рис. 3. у - Оптическая схема спектрометра



Особенностью данного счетчика является наличие в камере для регистрации электронов оптически прозрачных окон из органического стекла толщиной 2 мм для входящего и выходящего излучений. Это позволяет проводить настройку угла падения излучения на поверхность исследуемого образца и отфильтровывать рентгеновскую компоненту (6.4 кэВ) в исходном потоке. Наличие выходного окна дает возможность регистрировать зеркально отраженный пучок.

Корпус комбинированного детектора выполнен из алюминия в виде разборной конструкции с уплотнениями из вакуумной резины. Исследуемый образец размещается внутри камеры для регистрации электронов так, чтобы его анализируемая поверхность была обращена в сторону рабочего объема камеры, в которой протекает газовая смесь  $\text{He} + 8\% \text{CH}_4$ , подаваемая со скоростью потока  $2 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Анод этой камеры состоит из трех вольфрамовых нитей диаметром 20 мкм, укрепленных на изолирующей подставке на расстоянии 3 мм от поверхности образца.

В камере для рентгеновского и  $\gamma$ -излучений рабочим газом для регистрации служит смесь  $\text{Ar} + 8\% \text{CH}_4$ , подаваемая со скоростью  $2 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Наличие дополнительного верхнего бериллиевого окна позволяет использовать детектор и в традиционной геометрии обратного рассеяния.

Поворот комбинированного детектора относительно плоскости сколлимированного пучка осуществляется с помощью градуированного микровинта с клиновидной насадкой. Полный ход микровинта обеспечивает изменение  $\theta$  в диапазоне от 0 до 30 мрад.

Основные геометрические размеры аналитической части спектрометра оптимизировались для удовлетворения следующих требований:

величина расходимости падающего на поверхность образца коллимированного пучка  $\gamma$ -квантов  $2\sigma$  должна обеспечивать устойчивую возможность получения мессбауэровских спектров для углов  $\theta < \theta_c$  ( $\theta_c \sim 3.8$  мрад);

должна обеспечиваться достаточно высокая светосила эксперимента при разумных габаритных размерах аналитической стойки спектрометра.

Отправной точкой на этапе оптимизации служат геометрические размеры активной части источника излучения. В результате решения задачи многопараметрической оптимизации получены следующие значения основных размеров и диапазонов их регулировок для  $\gamma$ -оптической схемы спектрометра:  $\langle L_0 \rangle \sim 600 \text{ мм}$ ,  $\langle L_1 \rangle \sim 700 \text{ мм}$ ,  $\langle L_2 \rangle \sim 400 \text{ мм}$ .

В комплект спектрометра введены два типа коллимационных устройств, отличающиеся тем, что в одном устройстве  $L_0$  фиксированно и составляет 600 мм, а в другом имеется возможность варьировать его от 408 до 600 мм. Подробное описание коллимационных устройств приведено в работе [11].

Для получения хорошо сколлимированного пучка  $\gamma$ -квантов необходимы две идентичные по конструкции щелевые диафрагмы. Диапазон раскрытия диафрагмы  $h$  составляет  $(0 \div 1) \pm 0.02 \text{ мм}$ . Диафрагмы для юстировки оси коллиматора в реальном эксперименте имеют подвижки, обеспечивающие их поперечное перемещение по горизонтали и вертикали ( $\pm 5 \text{ мм}$ ), повороты между горизонтальной поперечной и продольной осями ( $\pm 5^\circ$ ), а также регулировку и индикацию ширины щели. Соосность щелевых коллиматоров достигается их независимым вращением в плоскости, перпендикулярной оси коллимационного устройства.

### Методика эксперимента

Наибольшую трудность в экспериментах по мессбауэровской спектроскопии в скользящей геометрии представляет процедура исходной ориентации поверхности образца относительно падающего  $\gamma$ -излучения, т.е. юстировка в области ПВО. Дело в том, что углы падения  $\gamma$ -излучения относительно плоскости образца должны выставляться в интервале от 1.5 до 10.0 мрад с точностью 0.5 мрад. Установка угла более десяти миллирадиан не представляет проблем.

Юстировка спектрометра осуществляется оптическим способом. В место расположения источника  $\gamma$ -излучения помещается источник света. Поверхность исследуемого образца служит зеркалом для луча света, сформированного коллимационным устройством. Ширина пучка света достаточна, чтобы на экране, расположенном на расстоянии одного метра от центра образца, можно было наблюдать два световых рефлекса. По расстоянию между рефлексами можно определить угол скольжения  $\theta$ :

$$\theta = D/2L_2,$$

где  $D$  — расстояние между рефлексами на экране;  $L_2$  — расстояние между центром образца и экраном.

Легко оценить и расходимость пучка  $\gamma$ -квантов. Если обозначить ширину щели как  $h$ , а длину образца вдоль направления излучения как  $l$ , то расходимость пучка, обозначенную как  $2\sigma$ , можно определить из выражения:

$$2\sigma = \frac{h}{L_1} + \frac{l\theta}{L_1}.$$

Эта формула ограничена условием  $l\theta \leq h$ , т.е. проекция зеркала на плоскость, перпендикулярная направлению пучка, меньше ширины щели  $h$ . В противном случае  $2\sigma = 2h/L_1$  (здесь  $L_1$  — расстояние между входной щелью коллимационной трубы и образцом). Конструкция спектрометра позволила при ширине щели 0.2 мм обеспечить расходимость пучка  $\gamma$ -излучения  $2\sigma \leq 0.5$  мрад.

Оптический способ юстировки образца является существенным достоинством спектрометра. Он обеспечивает не только надежную юстировку перед началом каждого измерения, но и позволяет производить контроль юстировки в процессе измерений, а это имеет важное значение, так как экспозиция измерений обычно составляет десять и более суток. В процессе юстировки устанавливается и щелевая диафрагма для сцинтилляционного детектора, который регистрирует отраженное от образца излучение.

Таким образом, в процессе одного измерения (при одном значении  $\theta$ ) можно одновременно регистрировать четыре мессбауэровских спектра: три с комбинированного детектора (конверсионные и Оже-электроны, и рентгеновское и рассеянное  $\gamma$ -излучение) и один со сцинтилляционного детектора (отраженное  $\gamma$ -излучение).

Измерив ряд спектров при углах  $\theta < \theta_c$ ,  $\theta \sim \theta_c$  и  $\theta > \theta_c$ , можно определить компоненты спектра, ответственные за ядра атомов резонансного изотопа в приповерхностных слоях, и судить об их физических свойствах.

### Экспериментальные результаты

Исследуемый образец представлял собой пленку изотопа  $^{57}\text{Fe}$  ( $a = 90\%$ ) толщиной 50 нм, напыленную на плоский полированный бериллиевый диск диаметром 50 мм и толщиной 10 мм. Выбор в качестве подложки металлического бериллия обусловлен необходимостью увеличения соотношения сигнал/шум в мессбауэровском спектре.

На первом этапе измеряется мессбауэровский спектр на вторичных электронах в традиционной геометрии обратного рассеяния. Спектр образца представляет собой почти чистый секстет  $\alpha\text{-Fe}$  (рис. 4). Относительные

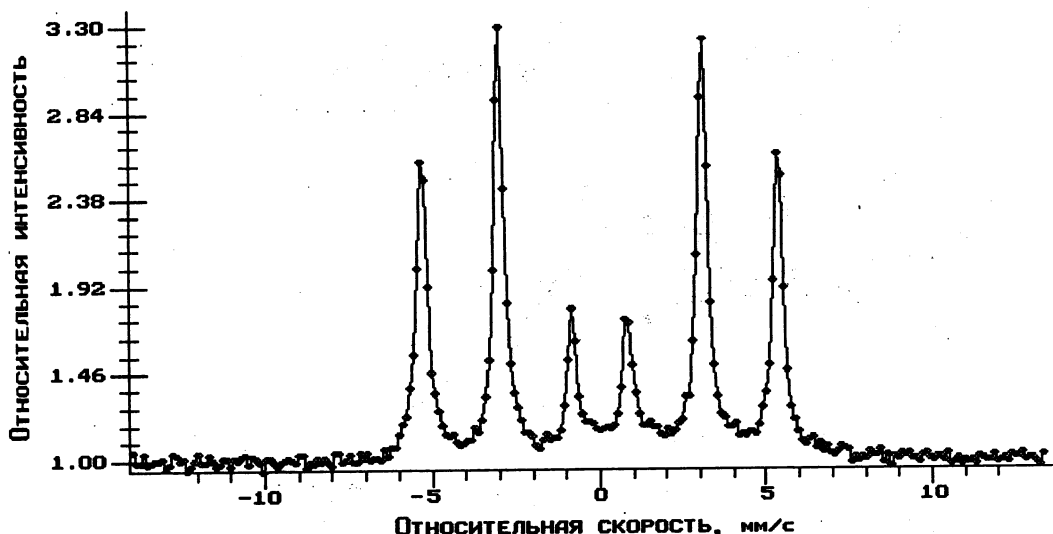


Рис. 4. Мессбауэровский спектр пленки металлического железа, полученный регистрацией вторичных электронов в геометрии обратного рассеяния ( $\theta = 90^\circ$ )

интенсивности спектральных линий (соотношение интенсивностей примерно соответствует 3 : 4 : 1) указывают на то, что ориентация  $H_{\text{эфф}}$  в пленке железа совпадает с плоскостью поверхности. Затем при скользящих углах падения (10.0; 4.2, 3.5, 2.2 мрад) измеряются мессбауэровские спектры с регистрацией отраженного  $\gamma$ -излучения и вторичных электронов. При этих измерениях падающий пучок хорошо сколлимирован ( $2\sigma = 0.5$  мрад).

Спектры отраженного  $\gamma$ -излучения (рис. 5) при изменении угла скольжения подобны наблюдающимся в работах [5, 6]. При  $\theta \sim \theta_c$  ( $\theta = 4.2$  и 3.5 мрад) каждая линия в спектре отражения имеет дисперсионную форму, что обусловлено изменением показателя преломления среды из-за ее резонансных свойств.

Действительно, при  $E_\gamma > E_R$  имеем

$$\text{Re}(\chi_{\text{nucl}}) = \frac{-x}{x^2 + 1} > 0,$$

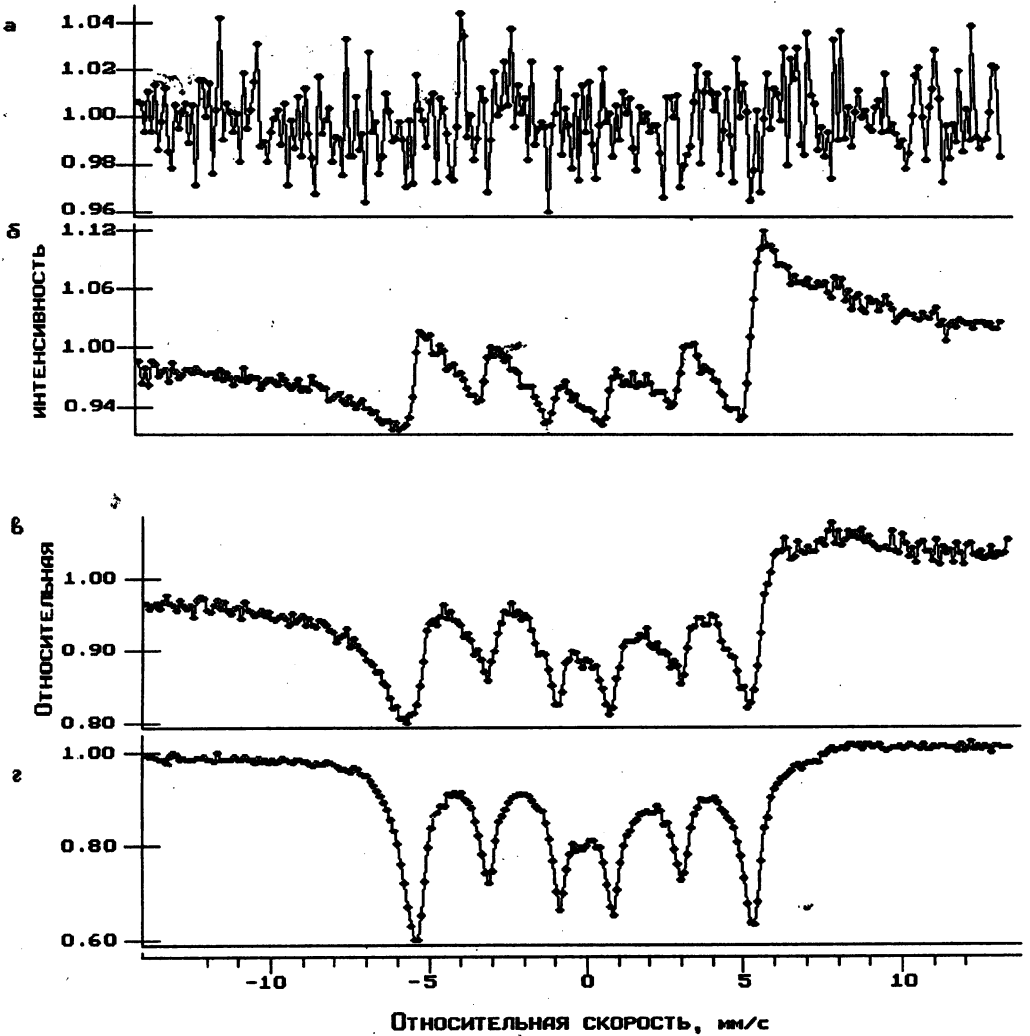


Рис. 5. Мессбауэровские спектры пленки металлического железа для различных углов скольжения  $\theta$  (мрад), полученные регистрацией отраженного  $\gamma$ -излучения: а — 10.0; б — 4.2; в — 3.5; г — 2.2

и модуль вещественной части общей восприимчивости ( $\chi_{el} + \chi_{nucl}$ ) становится меньше, чем  $\text{Re}(\chi_{el})$  (напомним, что  $\text{Re}(\chi_{el}) < 0$ ), и  $\theta_c$  уменьшается, следовательно, заданный угол скольжения выходит из области ПВО, и отражение мало. При  $E_\gamma > E_R$  увеличивается модуль общей восприимчивости, поэтому заданный угол скольжения попадает в область ПВО, и отражение становится большим.

При угле, меньшем критического ( $\theta = 2.2$  мрад), спектр отражения напоминает спектр поглощения, и асимметрия линий мала. Причиной такой

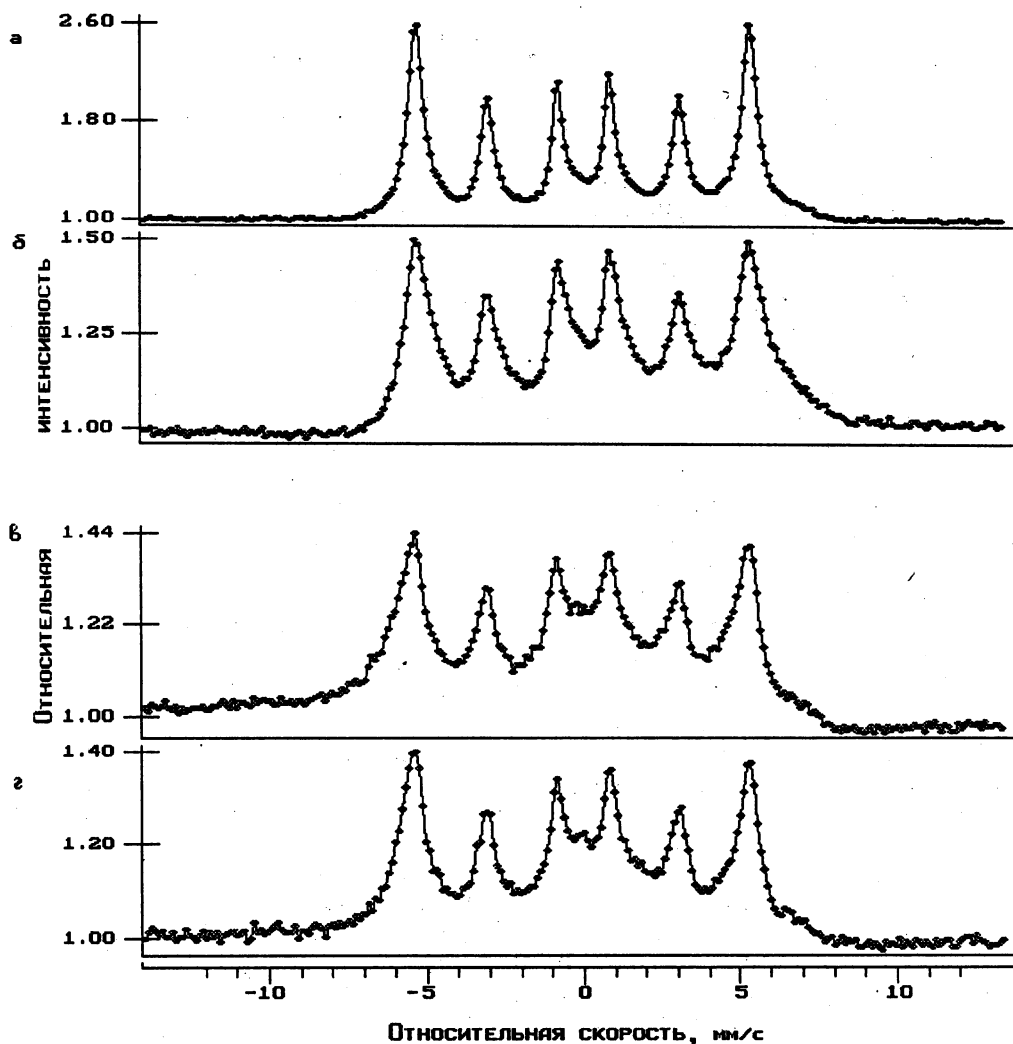


Рис. 6. Мессбауэровские спектры пленки металлического железа для различных углов скольжения  $\theta$  (град), полученные регистрацией электронов: а — 10.0; б — 4.2; в — 3.5; г — 2.2

формы линии является то, что коэффициент отражения в области углов ПВО меньше для поглощающей среды, чем для прозрачной. Поэтому при точном резонансе, когда поглощение имеет наибольшее значение, в мессбауэровских спектрах отраженного излучения появляются провалы.

При углах, значительно больших критического, интенсивность отраженной волны мала и не может быть замечена над уровнем фона. Этот фон будет наименьшим для более гладкой поверхности, и тогда в спектре отраженной волны вместо провалов проявятся пики. Это объясняется тем, что коэффициент отражения для поглощающих сред больше на "хвостах" кривой отражения.

Такого вида спектры, полученные для образцов с глубокой полировкой, будут приведены в дальнейшем.

Таким образом, спектры, изображенные на рис. 5, находятся в согласии с теоретическими расчетами, проведенными для области скользящих углов, и спектрометр действительно позволяет проводить исследования мессбауэровских спектров в этих условиях.

Рассмотрим теперь применимость спектрометра к исследованию поверхности при регистрации вторичного излучения (рис. 6). На первый взгляд, форма линий в спектрах вторичных электронов при различных скользящих углах незначительно отличается от формы линий при нормальном падении. Причина заключается в том, что интенсивность вторичного излучения от ядра пропорциональна поперечному сечению резонансного поглощения, которое имеет лоренцевскую форму для каждого резонанса. Поэтому мессбауэровские спектры вторичных электронов при скользящих углах падения являются более простыми для количественного анализа, чем спектры отраженного излучения.

Поведение спектров вторичных электронов при изменении углов скольжения указывает на то, что поверхностный слой характеризуется сверхтонким взаимодействием, отличным от его объема. Этот слой дает немагнитный вклад в центральной области спектра и "пьедестал" под спектром, который может быть объяснен некоторым распределением сверхтонкого магнитного поля в ультратонком слое поверхности.

Кроме того, из рис. 6 видно, что при углах  $\theta$ , близких к  $\theta_c$ , величина "пьедестала", который представляет собой сильно уширенный секстет, близкий по форме к релаксационному спектру, резко возрастает. Это можно объяснить двумя причинами. Во-первых, атомы железа в приповерхностном слое слабее связаны с кристаллической решеткой, следовательно, доля их тепловых колебаний выше. Во-вторых, поверхность образца не является идеально чистой: на ней адсорбированы атомы кислорода, водорода, азота и углерода, которые диффундируют в поверхностный слой, разрыхляя его и внося искажения в координацию атомов железа. Ранее из-за неудовлетворительной селективности по глубине этот факт не был обнаружен. Возник термин "мертвый слой", которым называют слой порядка 4 — 5 нм из-за того, что получить мессбауэровскую информацию о нем не представлялось возможным [12].

Уширение линий в спектрах вторичных электронов обусловлено эффектами насыщения, которые имеют место даже для очень тонких слоев из-за того, что преломленное излучение распространяется при скользящих углах [8]. Асимметрию линий легко объяснить, если принять во внимание, что углы преломления и глубины проникновения для преломленного излучения не одинаковы с разных сторон от точного резонанса (см. рис. 1).

Как известно, эффекты насыщения и эффекты ПВО сами по себе изменяют спектральное распределение поглощенного излучения и, таким образом, усложняют интерпретацию спектров электронов от многослойных образцов [10, 13].

Базовая линия в спектрах вторичных электронов имеет нетривиальное поведение. При  $\theta = 4.2$  мрад фон с правой стороны резонансного спектра, по сравнению с левой, выше и знак асимметрии меняется при переходе к углам 3.5 и 2.2 мрад.

Объяснение этого эффекта становится ясным, если сравнивать спектры отраженного  $\gamma$ -излучения и вторичных электронов при каждом скользящем угле: "хвосты" на спектрах отраженного излучения слева и справа не равны.

Это объясняется тем, что коэффициент отражения зависит от действительной части восприимчивости, которая с уходом от точного резонанса уменьшается медленнее ( $2\sigma \sim 1/x^2$ ), чем мнимая ( $2\beta \sim 1/x^2$ ). Так как коэффициент отражения в условиях ПВО достаточно высок, амплитуда поля на поверхности отличается от амплитуды падающей волны, и это поле будет зависеть от энергии падающего излучения, оказывая влияние на выход вторичного излучения, образованного ядрами (вторичные электроны) и атомами (фотоэлектроны). Поэтому выход фотоэлектронов при скользящих углах падения оказывается зависимым от энергии падающего излучения в окрестности резонанса. Обычно в мессбауэровской спектроскопии фон, обусловленный фотоэлектронами, влияет только на величину эффекта, но не на форму спектра. Однако это несправедливо для углов вблизи  $\theta_c$ . Резонансная зависимость нерезонансного фона приводит к значительному изменению в спектрах вторичных электронов в условиях ПВО. Асимметрия "хвостов" в спектрах объясняется этой зависимостью, и ее знак зависит от соотношения между глубиной проникновения излучения и глубиной образования вторичного излучения. Величина асимметрии "хвостов" определяется относительным количеством фото- и конверсионных электронов, что может быть использовано для определения этого значения. Впервые это явление описано в работе [14] и будет подробно проанализировано в дальнейшем.

### Выводы

Разработанный мессбауэровский спектрометр для исследования ультратонких слоев поверхности при скользящих углах падения резонансного излучения в условиях полного внешнего отражения позволяет проводить измерение мессбауэровских спектров в широком диапазоне углов скольжения одновременно по четырем независимым каналам:  $\gamma$ -излучение, зеркально отраженное ядрами и электронами атомов; электроны конверсии и Оже-электроны, переизлученные атомами; характеристическое рентгеновское излучение;  $\gamma$ -излучение, резонансно рассеянное ядрами. При работе с мессбауэровским источником спектрометр позволяет исследовать ультратонкие поверхностные слои, слои в диапазонах 0—100, 0—300, 0—600 нм и их разности методом углового сканирования.

В качестве источника излучения могут быть использованы радиоактивный источник излучения, рентгеновская трубка или синхротрон.

Измеренные мессбауэровские спектры отраженного излучения и вторичных электронов при различных углах скольжения указывают на высокую чувствительность метода к состоянию поверхности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Афанасьев А. М., Александров Б. А., Имамов Р. М. Рентгенодифракционная диагностика субмикронных слоев.- М.: Наука. 1989.
2. Андреева М. А., Кузьмин Р. Н. Мессбауэровская  $\gamma$ -оптика.- М.: МГУ. 1982.
3. Pound R. V., Vetterling W. T. // Journ. de Phys.- 1979.- С. 2, V.-40. P.- 2.
4. Mossbauer Spectroscopy, II. The Exotic Side of the Method, Topics in Current Physics, v. 25, Ed. U. Gonser, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981. - P. 196.
5. Bernstein S., Campbell E. // Phys. Rev. - 1963. - V. 132. - P. 1625.
6. Bernstein S., Campbell E., Nestor C. // J. Phys. Chem. Solids. - 1965. - V. 26.- P. 883.
7. Wagner F. E. // Zeitsch. fur Phys. - 1968. - V. 210. - P. 361.
8. Andreeva M. A., Kuzmin R. N. // Phys. Stat. Sol. - 1984. - V. 125. - P. 461.
9. Frost J. C., Cowie B. C., Chapman S. N., Marshall J. F. // Appl. Phys. Lett.- 1985. - V. 47(6). - P. 581.
10. Andreeva M. A., Belozerskii G. N., Irkaev S.M. e. a. // Phys. Stat. Sol. (a)- 1991. - V. 127. - P. 455.
11. Александров М. Л., Белозерский Г. Н., Гладков Ю. и др. Комплекс приборов многомерной параметрической мессбауэровской спектрометрии: Мессбауэровский спектрометр СМ1101TER: Препринт N 46. - ИАП РАН - 1991.
12. Liberman L. N., Fredkin D. R., Shore H. B. // Phys. Rev. Lett. - 1969.- V. 22. - P. 539.
13. Henry M., Varret F. // Phys. Stat. Sol. (a) - 1977. - V. 44. - P. 601.
14. Андреева М. А., Белозерский Г. Н., Гришин О. В. и др. // Письма в ЖЭТФ. - 1992. - Т. 55. - С. 62.

Рукопись поступила 14.04.92