

УДК 537.2:539.1.87:548.7

ЯДЕРНАЯ ГАММА-РЕЗОНАНСНАЯ ОПТИКА ПОВЕРХНОСТИ. I. МЕТОДЫ И АППАРАТУРА

© В.Г. Семенов*, М.А. Андреева**, С.М. Иркаев***

*Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург,

**Московский Государственный Университет, Москва,

***Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 1 февраля 1999 г.

Работа посвящена обзору современного состояния и перспективам развития способов исследования поверхности при помощи мессбауэровской спектроскопии. В первой части обзора обсуждаются возможности традиционной мессбауэровской спектроскопии. Особое внимание уделено также предложенному авторами новому методу исследования ультратонких слоев поверхности и границ раздела — скользящей мессбауэровской спектроскопии и рассмотрены дифференциальные по энергии и по времени режимы регистрации резонансных спектров. Во второй части обзора приводятся новые экспериментальные результаты и показывается, что сравнительный анализ данных, полученных при различных режимах позволяет извлечь более полную информацию о физико-химическом состоянии ультратонких слоев поверхности и границ раздела.

1. ВВЕДЕНИЕ.

Мессбауэровская (ядерная гамма-резонансная) спектроскопия относится к группе ядерно-физических методов исследования вещества. Обладая рекордным энергетическим разрешением ($\Delta E/E \sim 10^{-12} - 10^{-14}$ эВ), она является мощным методом исследования физико-химических свойств конденсированных сред. Параметры сверхтонких взаимодействий (СТВ), получаемые из мессбауэровских спектров, несут информацию о характере химической связи и магнитных свойствах. Кроме того метод позволяет проводить количественный фазовый анализ объектов и изучать различные превращения возникающие в них в результате внешних воздействий.

Среди методов исследования поверхности мессбауэровская спектроскопия занимает важное место благодаря тому, что она может дополнить данные, получаемые другими поверхностно-чувствительными методами, новыми результатами, а в ряде случаев (например, данные о микрофазовом состоянии вместе с данными о сверхтонких внутрикристаллических взаимодействиях) информация носит уникальный характер.

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ

На рис. 1 на примере изотопа ^{57}Fe схематически показаны процессы протекающие в источнике и исследуемом веществе при формировании мессбауэровского спектра. В качестве источника излучения в экспериментах используется материнское ядро ^{57}Co , внедренное в матрицу обеспечивающую узкую синглетную резонансную линию.

Энергетический спектр излучаемых источником гамма-квантов, имеет сложный вид. Он состоит из: (1) резонансных гамма-квантов с энергией 14.4 кэВ, возникающих при переходе ядра из возбужденного в основное состояние (безотдачное излучение) с некоторой вероятностью f_M ; (2) нерезонансных гамма-квантов с энергией 14.4 кэВ, с вероятностью $(1-f_M)$; (3) высочайших энергетических гамма-квантов (136,3 кэВ и 122 кэВ), возникающих при распаде изотопа ^{57}Co и (4) вторичного излучения, производимого матрицей. Излучение (1) приводит к резонансному процессу, излучения (2–4) вносят вклад в фон.

Резонансное гамма-излучение попав на исследуемый образец также с определенной вероятностью возбуждает ядро. Снятие возбуждения с ядра, благодаря сильной конвертируемости перехода, происходит по нескольким каналам: (1) излучением гамма-кванта, (2) возникновением электрона конверсии и последующим снятием возбуждения атома образованием Оже-электронов и характеристического рентгеновского излучения.

Регистрация спектров с использованием гамма-квантов в геометрии поглощения или рассеяния позволяет исследовать объемные эффекты. Для исследования поверхности в мессбауэровской спектроскопии используется в основном геометрия рассеяния с регистрацией вторичного электронного или рентгеновского излучений.

В качестве иллюстрации ниже в таблице приведены энергии, интенсивности и глубины выхода излучений различных типов, сопровождающих процесс разрядки ядра ^{57}Fe после резонансного возбуждения.

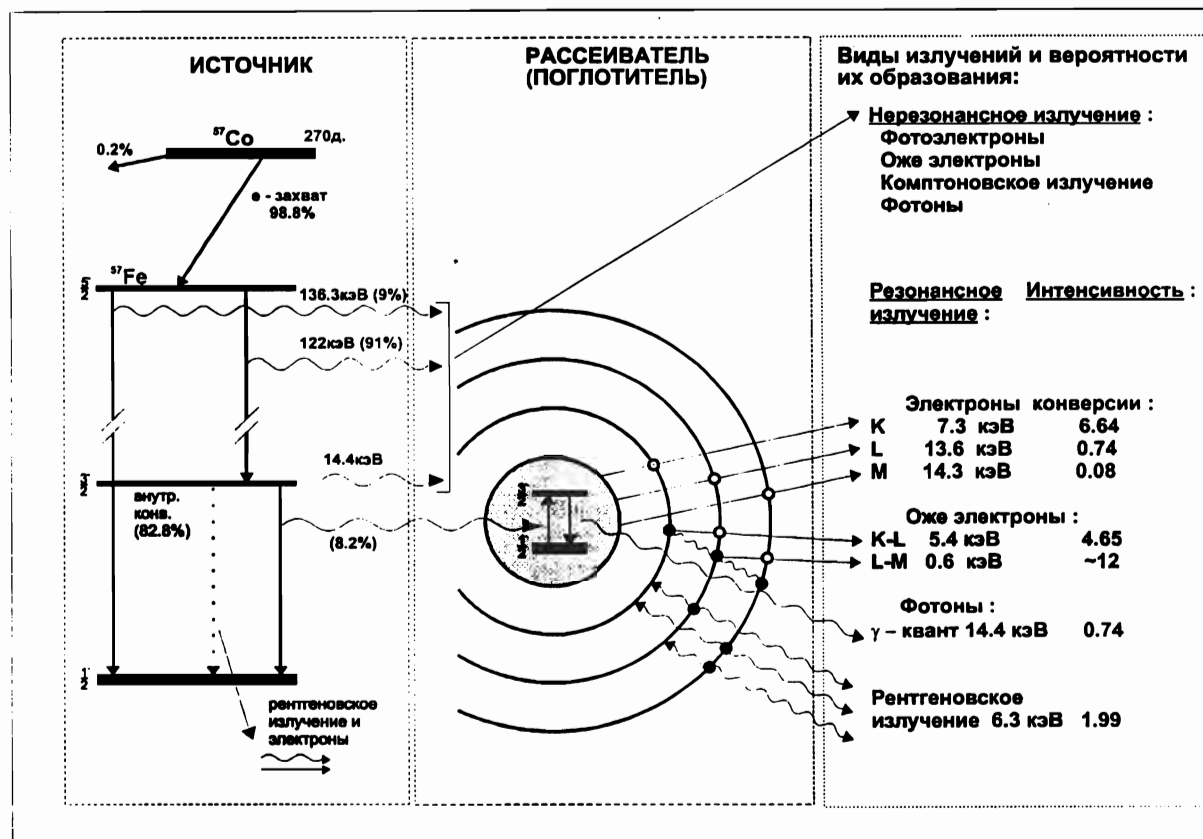


Рис. 1. Основные виды излучений и вероятности их образования в источнике и рассеивателе при проведении мессбауэровских исследования на изотопе ^{57}Fe .

В этой таблице верхний и нижний предел глубины выхода электронов означают их максимальный пробег и среднюю длину пробега без потери энергии. Можно условно выделить две области: 1) глубины в несколько микрон, отражающие в основном объемные свойства, исследуются регистрацией гамма- или рентгеновского излучения, 2) глубины 1–1500 нм — регистрацией электронного излучения.

Из таблицы видно, что при селективных по глубине исследованиях поверхности необходимо регистрировать электронное излучение. С этой целью используются две методики регистрации: интегральная и дифференциальная по энергии электронов. В первом случае накопление мессбауэровского спектра осуществляется регистрацией электронов всех групп, во втором — накопление спектра производится после выделения электронов с

Таблица. Энергии, интенсивности и глубины выхода излучений различных типов, сопровождающих процесс разрядки ядра ^{57}Fe

Тип излучения	Энергия E, кэВ	Интенсивность	Глубина выхода
Мессбауэровское излучение	14,4	0,10	20 мкм
Рентгеновское излучение	6,4	0,28	20 мкм
К-конверсионные электроны	7,3	0,79	10 нм ÷ 400 нм
L-конверсионные электроны	13,6	0,08	20 нм ÷ 1,3 мкм
M-конверсионные электроны	14,3	0,01	20 нм ÷ 1,5 мкм
K-LL-Оже-электроны	5,5	0,63	7 нм ÷ 400 нм
L-MM-Оже-электроны	0,53	0,60	1 нм ÷ 2 нм

определенной энергией при помощи энергоанализаторов. При этом различные методики позволяют изучать поверхностные слои с разным разрешением по глубине.

Основным недостатком этих методик является трудность выделения сигнала от приповерхностных слоев. Поскольку в них, в отличие от ЭСХА, мы имеем различные группы электронов, то регистрируемый спектр, в любом случае, содержит интегральную информацию от различных по глубине слоев, и возникает проблема корректного разделения парциальных вкладов. Для этих целей определяются весовые функции выхода электронов различных энергетических групп, что в свою очередь требует проведения прецизионных и трудоемких измерений прохождения электронов через вещество. Весовые функции сильно зависят от конструкции электронного спектрометра или детектора, режима работы, площади образца, геометрии эксперимента и некоторых других факторов. Изменение условий эксперимента ведет к необходимости нового определения этих функций. Кроме того, к недостаткам данных методов можно отнести аппаратную сложность, требование высокой разрешающей способности детектора по энергии. Поэтому для практического применения желательно иметь метод, позволяющий непосредственно получать информацию от возможно более тонкого поверхностного слоя без вкладов от объема образца.

3. СКОЛЬЗЯЩАЯ МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Первые экспериментальные работы, проведенные исследовательскими группами Бернштейна и др. [1, 2] на изотопе ^{57}Fe и Вагнера на изотопе ^{181}Tm [3] подтвердили существование эффекта полного внешнего отражения (ПВО) для резонансного излучения от мессбауэровского зеркала при малых углах скольжения и показали чувствительность этого явления к состоянию поверхности.

Андреева М.А. и Кузьмин Р.Н. [4] теоретически показали, что значительный прогресс в этом направлении может быть достигнут если вместо регистрации зеркально-отраженного излучения, проводить измерение мессбауэровских спектров на электронах конверсии. На качественном уровне их расчеты были подтверждены в работах [5, 6].

В работах [7–9] был предложен и развит новый метод исследования поверхности — скользящая мессбауэровская спектроскопия (СМС), сочетающий возможности эффекта Мессбауэра и полного внешнего отражения с использованием стационарного радиоактивного источника.

В рамках развития метода была предложена

новая гамма-оптическая схема эксперимента, в основе которой лежит съём информации по четырем каналам реакции резонансной среды на процесс взаимодействия с падающим излучением. При этом одновременно регистрируются: 1) гамма-излучение, зеркально отраженное ядрами и электронами атомов; 2) электроны конверсии и Оже-электроны, излученные атомами; 3) характеристическое рентгеновское излучение; 4) гамма-излучение, резонансно рассеянное ядрами.

Результаты, полученные с использованием такой схемы, дополняют друг друга и позволяют получать более полные данные как об особенностях взаимодействия излучения с веществом в скользящей геометрии, так и о структуре ультратонких слоев исследуемой поверхности.

С экспериментальной точки зрения одновременная регистрация всех типов излучений дает возможность значительно сократить время, затрачиваемое на измерения, и повысить достоверность и надежность результатов, благодаря тому, что вся информация извлекается в течение одного эксперимента и от образца, находящегося в неизменных условиях.

Экспериментальные исследования показали, что использование СМС в энергетическом представлении требует больших затрат времени и является дорогим методом. Из-за жестких требований к расходимости пучка необходимо использовать специально приготовленный радиоактивный источник очень высокой активности, у которого реально используется только малая часть излучения.

Благодаря своим уникальным свойствам (фантастическая яркость, «белый» спектр излучения, импульсная структура, практически полная линейная поляризация, высокая степень коллимации и малый размер пучка) синхротронное излучение (СИ) в последнее десятилетие стало мощным инструментом в физике твердого тела и материаловедении. В связи с началом активных исследовательских работ на синхротронах 3-го и 4-го поколений (ESRF, APS, SPring-8) открылись широкие возможности для экспериментов по мессбауэровской спектроскопии с использованием этого излучения. Существует два способа в осуществлении мессбауэровских экспериментов на станциях СИ: (1) использование ядерно-резонансной фильтрации СИ с измерением спектра в обычно применяемой энергетической шкале (дифференцирование по энергии) и (2) выделение ядерно-резонансного отклика с помощью временной развертки рассеянного импульса (дифференцирование по времени). В настоящее время наибольшее применение нашел второй способ регистрации. В связи с этим в работах [10–26] были рассмотрены

возможности методики СМС в схеме дифференцирования по времени и показано, что СМС дает возможность определять профиль сверхтонких взаимодействий в ультратонких слоях поверхности, что очень важно для таких областей исследований как: магнетизм поверхностей и границ раздела, диффузионные и адсорбционные процессы на поверхности, химия поверхности (катализ, коррозия) и т.д.

3.1. ОПТИКА СКОЛЬЗЯЩЕГО ПАДЕНИЯ.

Известно, что для рентгеновского и более жесткого излучения показатель преломления большинства материалов $n < 1$ (на величину $\sim 10^{-5} \div 10^{-7}$) и вакуум является оптически наиболее плотной средой. Поэтому при падении излучения на плоскую отражающую поверхность под углом меньшим некоторого критического значения $\theta_{кр}$ возникает явление ПВО. В этом случае свойства отражающей среды можно описывать с помощью обобщенной восприимчивости χ , связанной с комплексным показателем преломления среды n соотношением:

$$\chi = 2(n - 1) = -2\delta + 2i\beta. \quad (1)$$

β — описывает затухание электромагнитного излучения в среде и его выражение имеет следующий вид:

$$\beta = \lambda\mu/4\pi, \quad (2)$$

где μ — линейный коэффициент поглощения, λ — длина волны излучения.

Действительная часть показателя преломления δ , характеризующая рассеяние на электронах, определяется как:

$$\delta = n_e e^2 \lambda^2 / 2\pi m c^2, \quad (3)$$

где n_e — плотность электронов в веществе рассеивателя, e и m , соответственно заряд и масса электрона, c — скорость света.

Критический угол $\theta_{кр}$ ниже которого наступает полное внешнее отражение будет равен:

$$\theta_{кр} = (5.4 \times 10^{10} Z \rho \lambda^2 / A)^{1/2}, \quad (4)$$

где Z , A и ρ атомный номер, атомный вес и плотность.

При увеличении угла скольжения $\theta > \theta_{кр}$ интенсивность зеркально отраженной волны быстро падает. Если среда слоистая, то на каждой границе появляются отраженная и преломленная волны. Интерференция отраженных волн приводит к появлению осцилляций на кривой коэффициента зеркального отражения, что дает информацию об

изменении показателя преломления $n(z)$. Поверхностно-чувствительные методы, которые основываются на таком подходе, являются чисто рефлектометрическими. Серьезным ограничением таких методов является то, что для углов $\theta > \theta_{кр}$ падает чувствительность метода, а следовательно и возможность исследовать более глубокие слои. Преодолеть эти ограничения во многих случаях помогает регистрация различных типов вторичного излучения, которое сопровождает процесс поглощения, преобладающий при углах $\theta > \theta_{кр}$. При этом толщина анализируемого слоя уже будет определяться глубиной выхода вторичного излучения на поверхность. Геометрия таких экспериментов приведена на рис. 2.

Следует отметить, что оптика мессбауэровского излучения отличается от рентгеновской тем, что в процессах рассеяния участвует не только электронная, но и ядерная резонансная подсистема. При этом наибольшее распространение в мессбауэровской (ядерной гамма-резонансной) оптике получил формализм показателя преломления мессбауэровской среды, введенный в работах Бернштейна и др. [1, 2] для описания полного внешнего отражения мессбауэровского излучения и развитый затем в работе Блюма и Кистнера [27]. Этот подход фактически сводит взаимодействие излучения со средой к процессам рассеяния, так как показатель преломления среды связан с амплитудой рассеяния волн на отдельных центрах следующим выражением:

$$n = 1 + \frac{2\pi N}{k^2} f, \quad (5)$$

где N — плотность рассеивающих центров, f — амплитуда когерентного рассеяния вперед (на нулевой угол), а k — волновой вектор падающего излучения. Для рентгеновского излучения f определяется релеевским рассеянием и фотопоглощением. В случае мессбауэровского излучения амплитуда когерентного рассеяния в окрестности ядерного резонанса E_0 будет определяться как сумма амплитуд электронного и ядерного рассеяний:

$$f(E) = f_e + f_{я0}(E). \quad (6)$$

Амплитуда ядерного рассеяния зависит от отклонения энергии излучения от резонансной энергии E_0 и эта зависимость имеет следующий вид [28]:

$$f_{я0}(E) = \frac{\lambda(2I_a + 1)}{8\pi(1 + \alpha)(2I_o + 1)} f_M \frac{\Gamma/2}{E - E_0 + i\Gamma/2}, \quad (7)$$

где I_a и I_o спины ядра в возбужденном и основном состоянии, f_M — вероятность эффекта Мес-

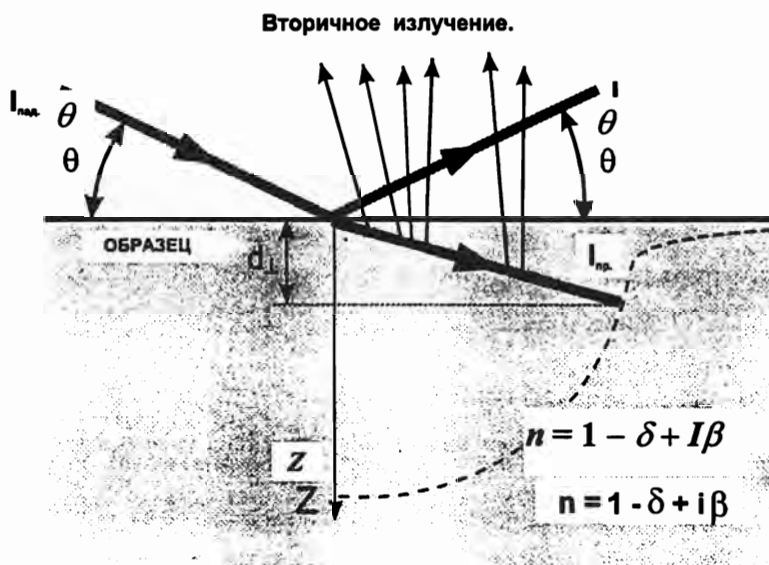


Рис. 2. Рентгенооптическая схема для проведения экспериментов в геометрии скользящего падения. Пунктирной линией показана траектория вектора для преломленного излучения ($I_{пр.}$) для разных углов θ падающего излучения ($I_{пад.}$). Z — вектор нормали к поверхности полубесконечного образца. d_{\perp} — глубина проникновения (вдоль нормали) преломленного излучения. Стрелками показано вторичное излучение, возникающее при взаимодействии преломленного излучения со средой. n — показатель преломления среды.

сбауэра, α — коэффициент внутренней конверсии, Γ — ширина резонансной линии.

Чтобы пользоваться привычным в рентгеновской оптике выражением для обобщенной восприимчивости χ воспользуемся формулой связывающей ее с амплитудой когерентного рассеяния вперед [29]:

$$\chi = \frac{\lambda^2}{\pi} N f. \quad (8)$$

Тогда с учетом (6) выражение для восприимчивости резонансной среды будет иметь следующий вид:

$$\chi = \chi_{эл} + \chi_{яд} = -2\delta_{эл} + 2i\beta_{эл} - 2\delta_{яд} + 2i\beta_{яд}. \quad (9)$$

Зная восприимчивость можно определить глубину проникновения мессбауэровского излучения в зависимости от угла скольжения θ

$$d_{\perp} = \frac{\lambda}{4\pi} \frac{1}{\text{Im} \sqrt{\sin^2 \theta + \chi}}. \quad (10)$$

На рис. 3 представлен график, демонстрирующий изменение глубины проникновения мессбауэровского излучения ($\lambda = 0,086$ нм.) падающего на поверхность полубесконечного образца из Fe, в зависимости от угла скольжения и степени обогащения (а) по резонансному изотопу ^{57}Fe . Он наглядно иллюстрирует диапазон возможностей СМС для анализа поверхности.

График дает возможность производить предварительную оценку требуемой геометрии эксперимента для изучения физико-химических свойств вещества на определенной глубине от поверхности. Анализ его позволяет прийти к следующим выводам:

- 1) при диагностике поверхности с помощью регистрации конверсионных электронов в геометрии обратного рассеяния резонансное излучение проникает в глубокие слои вещества (до $\sim 10^4$ нм.), а образующиеся при этом вторичные электроны выходят на поверхность с глубин порядка $\sim 2 \div 3 \cdot 10^2$ нм; исключение могут составлять только сильно обогащенные по резонансному изотопу образцы, однако использование таких образцов резко удорожает стоимость эксперимента;
- 2) очевидно, что максимальный угол скольжения θ не должен превышать 10° ; эту область углов можно условно назвать областью "скользящего падения";
- 3) внутри области "скользящего падения" существует диапазон углов, при которых, на основании рассмотренных выше рентгенооптических принципов, наступает полное внешнее отражение мессбауэровского излучения; эта область ограничена углами $\sim 0,1 \div 0,2^\circ$ и плавное изменение углов в этой области позволяет исследовать глубины в субнанометровом диапазоне.

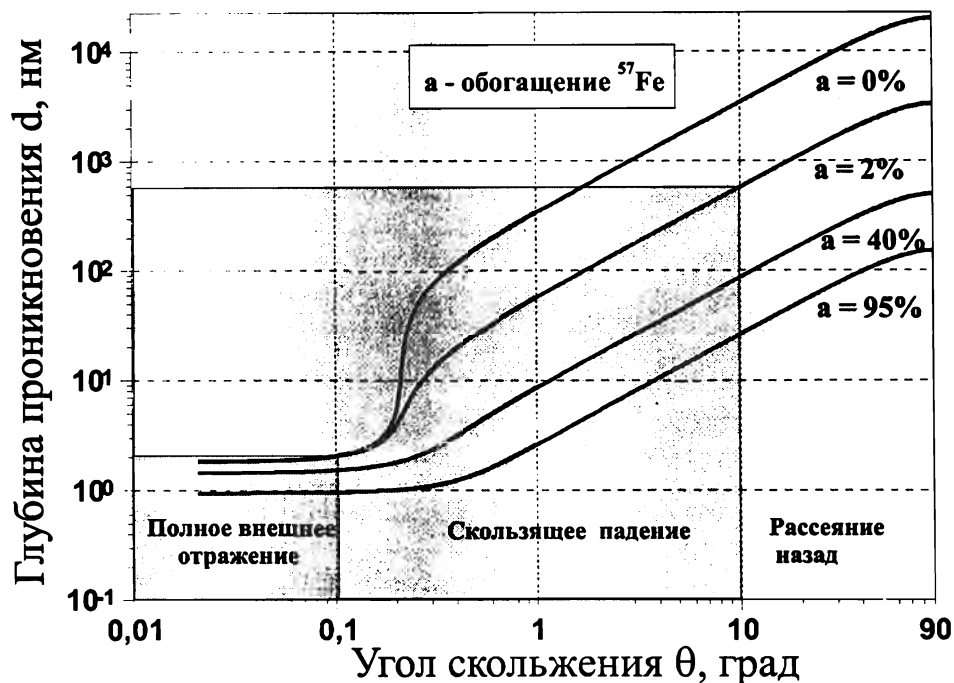


Рис. 3. Зависимости изменения глубины проникновения мессбауэровского излучения ($\lambda=0.086$ нм) от угла скольжения θ для полубесконечного образца из железа при различной степени обогащения (а) по резонансному изотопу. В природном железе $a = 2\%$.

3.2. СКОЛЬЗЯЩАЯ МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ (ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ).

На рис. 4 приведена гамма-оптическая схема экспериментальной мессбауэровской установки для проведения измерений в скользящей геометрии [7,11]. В качестве источника излучения гамма-квантов с энергией 14.4 кэВ обычно используется мессбауэровский источник ^{57}Co в немагнитной матрице активностью $100 \div 200$ мКюри. Для получения максимальной светосилы в такой геометрии активная область источника представляет собой узкую полосу 1×20 мм². Это позволяет, используя систему щелевых коллиматоров, получить плоскопараллельный пучок гамма-квантов в области расположения образца с вертикальной расходимостью $\Delta\theta \leq 0,5$ мрад. Ширина линии мессбауэровского источника Γ_n обычно составляет 7.7 нэВ (0.16 мм/с). Доплеровский модулятор, с установленным на нем источником, обеспечивает возможность регулируемой добавки к энергии излучения в диапазоне ± 0.480 мкэВ (± 10 мм/с), с помощью которого производится энергетическое сканирование поверхности исследуемого образца излучением от источника. Образец находится внутри комбинированного детектора, установленного на поворотное устройство гониометрического типа. С помощью этого устройства осуществ-

лялось изменение угла скольжения θ . Комбинированный детектор позволяет одновременно регистрировать вторичные электроны, рентгеновское излучение и рассеянные в телесный угол 2π гамма-кванты. Зеркально отраженное излучение регистрируется сцинтилляционным детектором.

Получаемые в результате такого сканирования мессбауэровские спектры отражают зависимость сечения ядерного резонансного рассеяния (поглощения) от величины доплеровской добавки по энергии (скорости V). В скобках приводятся более привычные для специалистов в области мессбауэровской спектроскопии значения добавки по энергии в виде скорости выраженной в мм/с. Перевод в мм/с производится на основании выражения:

$$E = E_0 \left(1 - \frac{V}{c}\right), \quad (11)$$

где E_0 — энергия гамма-кванта из неподвижного источника, V — доплеровская скорость движения источника, E — энергия гамма-квантов при движении источника со скоростью V , c — скорость света. Такой вид мессбауэровской спектроскопии называется *мессбауэровской спектроскопией в энергетическом представлении или дифференциальной по энергии мессбауэровской спектроскопией*. Именно эта спектроскопия интенсивно развивается начиная с момента открытия эффекта Мес-

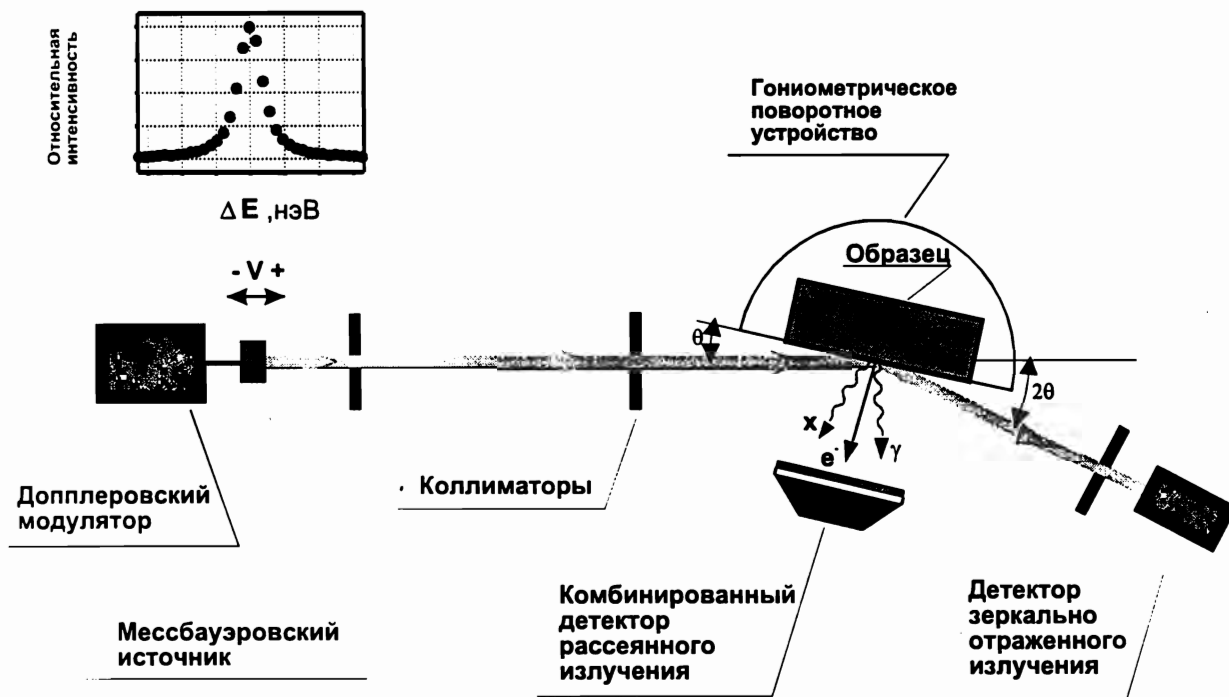


Рис. 4. Схема мессбауэровского спектрометра для проведения экспериментов в условиях скользящей геометрии с использованием стационарного мессбауэровского источника. В левом верхнем углу приведен график энергетического распределения резонансного излучения для стандартного источника ^{57}Co в немагнитной матрице.

сбауэра и до настоящего времени.

В качестве примера на рис. 5 показаны мессбауэровские спектры тонкой (50 нм) пленки металлического железа, напыленной на полированный бериллиевый диск полученные при одновременной и независимой регистрации зеркально отраженного гамма-излучения (а), рассеянного гамма-излучений (б), характеристического рентгеновского (в) и вторичных электронов (г). Эти спектры, измеренные для угла скольжения 5 мрад, демонстрируют возможности экспериментальной мессбауэровской установки при регистрации разных каналов реакции среды на излучение, падающее на ее поверхность.

Теория ПВО хорошо развита. Для случая изотропного полубесконечного зеркала она описывается формулами Френеля. Для многослойных зеркал используются рекуррентные уравнения Паррота [29] или метод характеристических матриц [30]. Отражение от резонансного зеркала описывается таким же способом, добавлением только ядерного резонансного члена в электронную восприимчивость среды. В присутствии сверхтонкого расщепления ядерных уровней, когда резонансное взаимодействие становится анизотропным этот подход используется отдельно для каждого собственного

состояния поляризации излучения (если не существует смешивания состояний поляризаций) [1]. Этот случай подробно рассматривался в связи с проблемой "пленок скользящего падения с согласованным импедансом", которые предлагались в качестве фильтров синхротронного излучения [28, 33]. Теория ПВО для более общего случая анизотропной среды, принимающая во внимание смешивание поляризаций при изменении глубины, была развита в работах [34, 35]. Теория выхода электронов конверсии в условиях ПВО для многослойной анизотропной среды подробно описана в [35], а ее приложение для обработки реальных экспериментальных спектров приведено в работах [10, 11].

Благодаря ряду причин интерпретация экспериментальных спектров СМС является сложной проблемой. Основной является следующая: программы подгонки обычных мессбауэровских спектров, измеренных в традиционных геометриях, основаны на принципах аддитивности вкладов различных мультиплетов, но именно этот принцип полностью нарушается в условиях ПВО. Это непосредственно следует из интерференционной природы возникновения зеркально отраженной волны. Энергетическая кривая отражения для

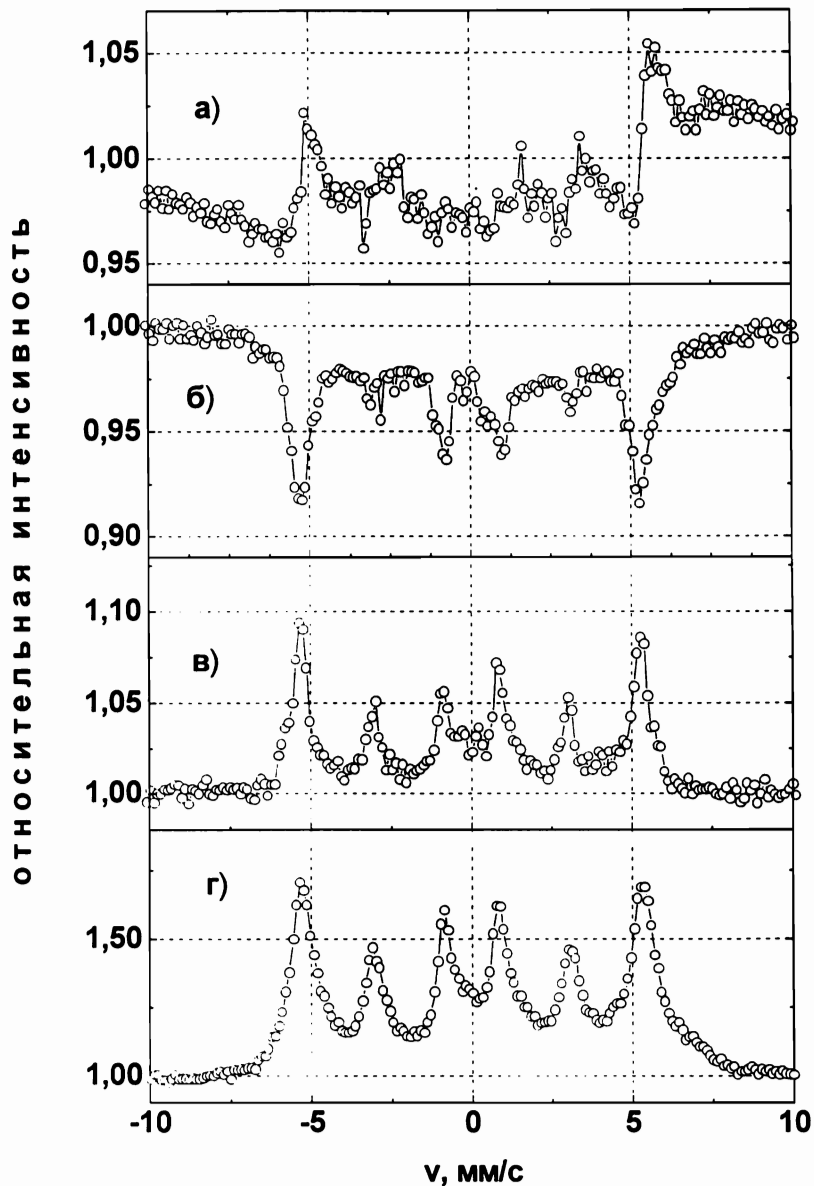


Рис. 5. Мессбауэровские спектры пленки металлического железа, полученные для угла скольжения $\theta = 5$ мрад с регистрацией: а) зеркально отраженного гамма-излучения, б) рассеянного гамма-излучения, в) характеристического рентгеновского излучения, г) вторичных электронов.

резонансной линии имеет дисперсионную форму (см. например рис. 5а), которая различна для различных углов падения. Энергетическая же кривая выхода вторичных электронов искажается из-за резонансной зависимости общего поля излучения внутри отражающей пленки, возникающего благодаря когерентной суперпозиции пропущенной и отраженной волны. Эта резонансная зависимость радиационного поля приводит к резонансной зависимости выхода вторичных излучений, сопро-

вождающих нерезонансное поглощение (например, фотоэлектронов) [12, 16]. Серьезные вычислительные проблемы возникают из-за большого числа дополнительных (по сравнению со случаем, имеющим место в традиционной мессбауэровской спектроскопии) параметров подгонки, описывающих распределение по глубине различных сверхтонких полей. Объем экспериментальных данных, которые необходимо подгонять одновременно, также велик: для каждого образца мы имеем це-

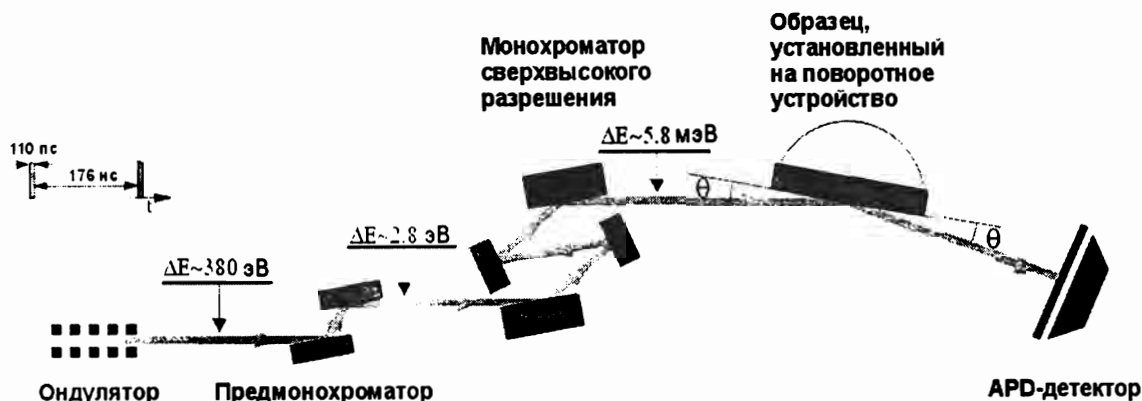


Рис. 6. Схема установки для проведения экспериментов по ядерному резонансному рассеянию СИ в условиях скользящей геометрии. В левом верхнем углу приведена временная диаграмма синхротронных импульсов. После каждого формирующего узла установки приведены ширины спектральной линии излучения.

льный набор спектров при различных углах скольжения и для различных типов регистрируемого излучения. Параметры подгонки, описывающие структуру и распределение сверхтонких полей внутри исследуемой пленки, должны удовлетворять всем этим спектрам. Как видно из всего выше сказанного, проблема интерпретации спектров СМС является хотя и трудной, но разрешимой задачей.

3.3. МЕССБАУЭРОВСКАЯ РЕФЛЕКТОМЕТРИЯ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ (ВРЕМЕННОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ).

Основные сложности в реализации мессбауэровских экспериментов на СИ связаны с необходимостью выделять из достаточно широкого спектра пучка СИ (спектральная ширина излучения вигглера ~ 200 эВ) чрезвычайно узкую резонансную составляющую (естественная ширина резонансной линии мессбауэровского изотопа ^{57}Fe составляет $4,6 \cdot 10^{-9}$ эВ).

Монохроматизация пучка СИ при отражении от обычных кристаллов монохроматоров уменьшает ширину спектра излучения до ~ 1 эВ, асимметричные кристаллы-монохроматоры сверхвысокого разрешения, разработанные специально для мессбауэровских станций СИ, позволяют продвинуться до 1,6 мэВ [36], но и эти спектральные ширины на несколько порядков больше ширины мессбауэровского резонанса. Поэтому в настоящее время мессбауэровские эксперименты на станциях СИ осуществляются путем выделения ядерно-резонансного отклика с помощью временной развертки рассеянного импульса. Такой вид мессбауэровской спектроскопии называется *мессбауэровской спектроскопией во временном представлении*

или *дифференциальной по времени мессбауэровской спектроскопией*. Это стало возможным благодаря достаточно большому времени жизни возбужденного ядерного уровня по сравнению с длительностью импульса СИ и практически мгновенным потенциальным рассеянием на электронных оболочках атомов.

Таким образом, импульсная структура СИ стала исходной посылкой в реализации экспериментов по ядерному резонансному рассеянию СИ: резонансные ядра в этих экспериментах возбуждаются практически «белым спектром», но мгновенным импульсом. Длительность импульсов СИ ≤ 1 нс; интервал между импульсами при 16-банчевом режиме работы, например, Европейского источника СИ (ESRF) составляет 176 нс [37], что достаточно для развертки временной зависимости распада мессбауэровского уровня 14,4 кэВ ^{57}Fe , имеющего среднее время жизни 142 нс. Для выделения резонансной энергетической области из «белого спектра» падающего пучка СИ достаточно небольшой задержки по времени между моментом возбуждения резонансной системы и регистрацией ее отклика, поскольку нерезонансное потенциальное рассеяние на электронах (имеющее место для всего падающего интервала энергий излучения) происходит практически мгновенно.

На рис. 6 приведена схема экспериментальной установки для проведения экспериментов по наблюдению ядерного резонансного рассеяния СИ в геометрии зеркального отражения на мессбауэровской станции синхротронного источника ESRF (Гренобль). Рассмотрим основные элементы этой установки. Мессбауэровская станция ESRF при работе с ^{57}Fe , имеющим энергию перехода 14.413 кэВ, использует ондулятор с периодом 22.8 мм. Ширина энергетического диапазона излучения после ондулятора составляет ~ 380 эВ. Излучение

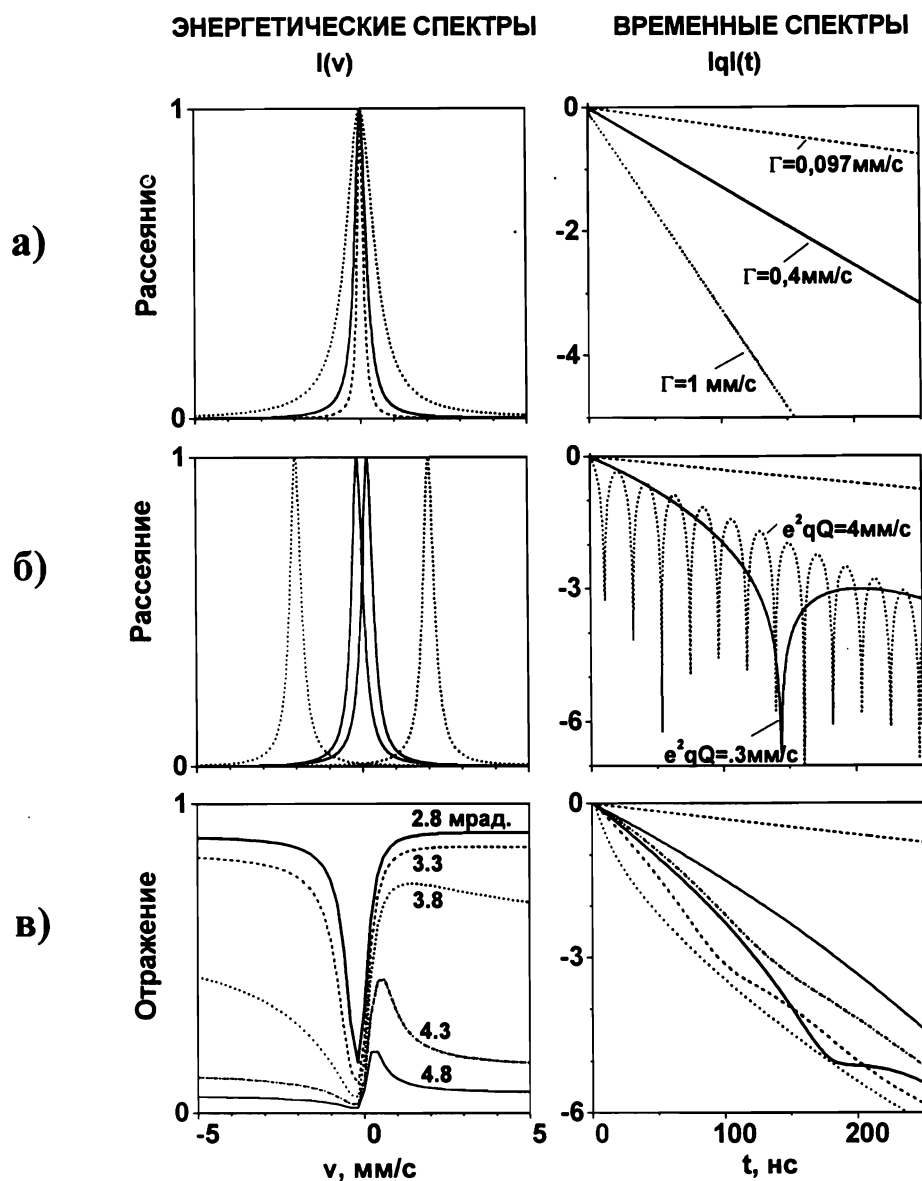


Рис. 7. Соответствие различных энергетических (левая половина) и временных (правая половина) спектров рассеяния, рассчитанных для простейших случаев: а) лоренцевские линии спектра различной ширины (штриховая линия соответствует 0,097 мм/с, то есть естественной ширине 14,4 кэВ линии ^{57}Fe , сплошная — 0,4 мм/с и пунктирная — 1 мм/с); б) две когерентные лоренцевские линии рассеяния (шириной 0,4 мм/с) для двух случаев: величина расщепления $e^2qQ/2 = 0,3$ мм/с (сплошные линии) и $e^2qQ/2 = 4$ мм/с (пунктирные линии); в) спектры зеркального отражения при различных углах скольжения от однородной однолинейчатой резонансной среды, характеризующейся восприимчивостью (15) и шириной резонансной линии $\Gamma = 0,4$ мм/с. Штриховая линия на всех графиках справа соответствует естественному распаду 14,4 кэВ уровня ^{57}Fe $\exp(-t/\tau)$, $\tau = 142$ нс. Все кривые нормированы.

ондулятора попадает на предварительный монохроматор, выполненный из двух монокристаллов Si (111). Основной его целью является уменьшение ширины энергетического диапазона излучения до 2,8 эВ и окончательная регулировка энергии 14,413 кэВ. Для того, чтобы монохроматор выдерживал тепловые перегрузки, вызванные высо-

кой мощностью падающего на него излучения, он оснащен водяным охлаждением. До и после предварительного монохроматора на пути излучения установлены щелевые коллиматоры и мониторы для контроля за интенсивностью излучения. Они не показаны на рисунке, чтобы не усложнять схему установки.

После предварительного монохроматора излучение поступает на монохроматор сверхвысокого разрешения. Это один из наиболее важных модулей установки. С его помощью удается понизить ширину энергетического диапазона до единиц мэВ и осуществить подавление нежелательной π -поляризованной составляющей на шесть-семь порядков. Отличительной особенностью его работы является использование режима резко асимметричной брэгговской дифракции, что и позволяет сузить энергетический диапазон прошедшего через монохроматор излучения до $\sim 1 \div 8$ мэВ. Параметры излучения на расстоянии 20 м от такого монохроматора следующие: вертикальные и горизонтальные размеры пучка — $\Delta z = 0.73$ мм и $\Delta x = 2.0$ мм, угловая расходимость — $\Delta \varphi_z = 8$ мкрад, $\Delta \varphi_x = 33$ мкрад, ширина энергетического диапазона $\Delta E \sim 5.8$ мэВ, степень поляризации излучения $(I_{\sigma} - I_{\pi}) / (I_{\sigma} + I_{\pi}) = 1 \div 10^{-9}$.

После монохроматора сверхвысокого разрешения излучение падает на поверхность образца, закрепленного в гониометрическом устройстве 4-х круглого дифрактометра. Там же установлен и детектор для регистрации зеркально отраженного образцом излучения. Дифрактометр обеспечивает изменение угла скольжения θ с точностью 1.75 мкрад. Малые геометрические размеры пучка СИ позволяют проводить исследования образцов с минимальными размерами $\sim 5 \times 2$ мм².

Вторым по важности элементом мессбауэровской станции по ядерному резонансному рассеянию является сверхбыстродействующий фотодиодный лавинный детектор (APD-детектор) с временным разрешением < 1 нс [39]. Именно такой детектор используется для регистрации зеркально отраженного излучения.

Получаемая в экспериментах по ядерному резонансному рассеянию СИ временная шкала имеет по сравнению с привычной энергетической шкалой свои особенности, но существенно, что она имеет такую же (а иногда и более высокую) чувствительность к наличию сверхтонких расщеплений ядерных уровней.

Взаимосвязь энергетической и временной шкалы исследования ядерного резонансного взаимодействия следует из простого Фурье-преобразования амплитуды рассеяния. Если известна энергетическая зависимость амплитуды резонансно рассеянного излучения $A(\omega)$ (амплитуда рассеяния отдельным ядром, амплитуда рассеяния резонансным образцом вперед, амплитуда зеркально отраженной или дифрагированной волны и т.д.), тогда зависящая от времени амплитуда процесса переизлучения $A(t)$ при условии, что возбуждение резонансной системы происходит мгновенно, за-

дается выражением:

$$A(t) = \frac{1}{2\pi} \int A(\omega) e^{-i\omega t} d\omega. \quad (12)$$

Для случая одиночной резонансной линии рассеяния на ядре, когда амплитуда $A(\omega)$ пропорциональна $\sim 1/(\omega - \omega_0 + i\Gamma/2\hbar)$, мы получаем из (12) обычный экспоненциальный распад возбужденного уровня: $|A(t)|^2 \sim \exp(-t/\tau)$, где $\tau = \hbar/\Gamma$ является средним временем жизни (см. рис. 7а). Если рассеяние происходит когерентно на двух сверхтонких подуровнях с энергиями переходов $\hbar\omega_1$ и $\hbar\omega_2$ и

$$A(\omega) \sim a_1/(\omega - \omega_1 + i\Gamma/2\hbar) + a_2/(\omega - \omega_2 + i\Gamma/2\hbar), \quad (13)$$

то во временном спектре рассеяния возникают биения (их называют квантовыми биениями [25, 26]) с периодом обратно пропорциональным разности частот (рис. 7б):

$$|A(t)|^2 \sim \exp(-t/\tau) \{1 + b \cos(\omega_1 - \omega_2)t\}. \quad (14)$$

Две частоты ω_1 и ω_2 в рассеянном излучении могут быть следствием дублетного сверхтонкого расщепления уровней отдельного ядра или, в случае когерентного процесса, наличия изомерного сдвига для различных рассеивающих ядер в образце. Отметим, что поскольку определение частоты осцилляций во временном спектре может осуществляться более точно, чем определение положения линий в мессбауэровском спектре, «дифференциальная по времени мессбауэровская спектроскопия» имеет определенные преимущества в исследовании сверхтонких взаимодействий [40, 41]. Для расщепленных мессбауэровских спектров картина квантовых биений может иметь достаточно сложный вид. В общем случае следует учитывать также, что поляризация излучения при рассеянии на различных сверхтонких переходах может быть различной [37]. Интерференция рассеянных волн с ортогональной поляризацией, имеющих небольшой сдвиг частот, не приводит к осциллирующей зависимости интенсивности рассеяния, однако, при этом возникнет вращение плоскости результирующей поляризации рассеянной волны.

В тех случаях, когда когерентные эффекты при взаимодействии излучения с резонансным образцом становятся существенными (дифракция, ПВО, насыщение при поглощении), энергетическая зависимость интенсивности рассеяния уже не имеет лоренцевскую форму резонансной линии, при этом временная зависимость процесса существенно отличается от экспоненциального распада, она может быть модулирована так называемыми ди-

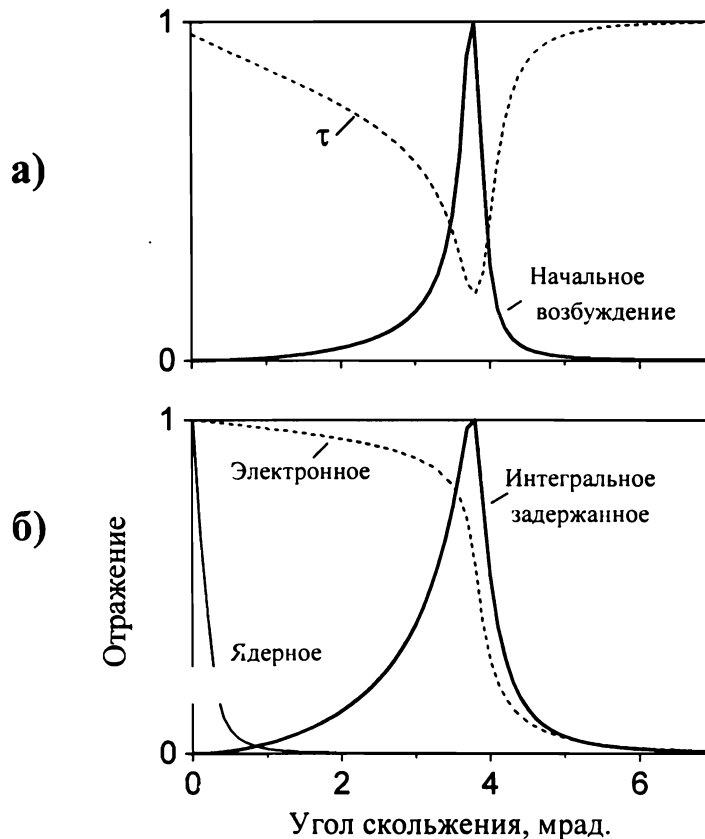


Рис. 8. (а) Кривые изменения времени жизни τ (штриховая линия) и эффективности возбуждения ядерной подсистемы в начальный момент (сплошная линия) для временных зависимостей интенсивности зеркально отраженной волны в функции угла скольжения; (б) кривые зеркального отражения от однородного зеркала в отсутствие ядерного резонансного взаимодействия (штриховая линия), в случае чисто ядерного взаимодействия (сплошная тонкая линия) и для интегральной задержанной интенсивности зеркального отражения (сплошная жирная линия). Все кривые нормированы на максимальное значение. Параметры среды соответствуют рассмотренным на рис. 7.

намическими биениями; когерентные эффекты приводят также к «усилению» процесса перераспределения, в том смысле, что амплитуда начального возбуждения системы возрастает, и ускорению процесса распада [41, 42]. Эти динамические эффекты иллюстрирует рис. 7в, где сопоставлены изменения в зависимости от угла скольжения энергетической формы линии зеркального отражения (слева) от однородной резонансной среды, имеющей отклик в виде синглетной мессбауэровской линии и характеризующейся восприимчивостью:

$$\chi = (-14.6 + 0,7i - \frac{14,0 \cdot \Gamma/2}{E - E_R + i\Gamma/2}) 10^{-6} \quad (15)$$

и соответствующие им временные зависимости интенсивности зеркального отражения (справа). Постоянная распада резонансной среды в услови-

ях зеркального отражения существенно меняется, причем резкий минимум времени жизни (на рис. 8а минимум соответствует ~ 6 нс вместо 34 нс вне области полного внешнего отражения для уровня шириной $\Gamma = 0,4$ мм/с) имеет место точно при критическом угле полного внешнего отражения (в нашем случае 3,8 мрад), соответственно для этого же угла возникает острый максимум интенсивности (рис. 8а) начального возбуждения (оно возрастает при критическом угле более чем на три порядка).

Отметим здесь еще одно важное проявление когерентных эффектов при взаимодействии излучения с резонансными образцами. На первый взгляд кажется, что выделение мгновенного отклика при рассеянии на резонансном образце с помощью временной фильтрации одновременно исключает из рассмотрения взаимодействие с его

электронной подсистемой. В условиях когерентного взаимодействия это не так. На рис. 8б показано, что интегральная задержанная интенсивность зеркального отражения в функции угла скольжения имеет совершенно другую зависимость, нежели зеркальное отражение от чисто ядерной подсистемы. «Интерференционный максимум» вблизи критического угла для интегральной задержанной интенсивности зеркального отражения наблюдался в ряде работ [44, 45]. Интерференция ядерно-резонансного и электронного рассеяний в спектрах мессбауэровской дифракции или полного внешнего отражения хорошо исследована, происхождение же этого эффекта на временной шкале понять более сложно. Из сопоставления рис. 8а и 8б можно сделать вывод, что возникновение «интерференционного максимума» связано с увеличением начального возбуждения системы вблизи критического угла, когда мгновенный падающий и зеркально отраженный электронный подсистемой импульс складываются в фазе [46]. Важным достоинством мессбауэровской рефлектометрии СИ является возможность очень легко и с недоступной другими методами точностью измерять спектры зеркального отражения для нерезонансного излучения. Это позволяет не прибегая к другим экспериментальным методам восстанавливать профиль изменения электронной плотности и получать информацию, необходимую для обработки временных мессбауэровских спектров.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен обзор современного состояния методов и аппаратуры мессбауэровской спектроскопии для исследования поверхности. Обсуждены различные способы и границы их применения. Сравнение особенностей и разрешающей способности скользящей мессбауэровской спектроскопии в двух режимах регистрации: при дифференцировании по энергии и дифференцировании по времени с использованием соответственно радиоактивного и синхротронного источников излучения показало, что они взаимно дополняют друг друга и позволяют получать более полную информацию о структурных и фазовых свойствах поверхности. В следующем разделе будут приведены экспериментальные результаты исследования ряда тонких пленок и многослойных синтетических структур.

Работа поддержана грантами РФФИ № 96-0219139, № 97-02-17686 и № 99-02-17838 и Федеральной целевой программой «Интеграция» (проекты №№ 326.75 и 670).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bernstein S., Campbell E.C.* // *Phys. Rev.* 1963.

- V. 132, № 4. P. 1625.
2. *Bernstein S., Campbell E.C., Nestor C.W.Jr.* // *J. Phys. Chem. Sol.* 1965. V. 26. P. 883.
 3. *Wagner F.E.* // *Z. Physik.* 1968. V. 210. P. 361.
 4. *Andreeva M.A., Kuzmin R.N.* // *Phys. Stat. Sol.* 1984. V. 125. P. 461.
 5. *Frost J.C., Cowie D.C.C., Chapman S.N.* // *Appl. Phys. Lett.* 1985. V. 47, № 6. P. 581.
 6. *Andreeva M.A., Irkaev S.M., Semenov V.G.* // *Phys. Stat. Sol.* 1991. V. 127. P. 883
 7. *Irkaev S.M., Andreeva M.A., Semenov V.G.* // *Nucl. Instrum. and Meth.* 1993. B74. P. 545.
 8. *Irkaev S.M., Andreeva M.A., Semenov V.G.* // *Nucl. Instrum. and Meth.* 1993. B74. P. 554.
 9. *Irkaev S.M., Andreeva M.A., Semenov V.G.* // *Nucl. Instrum. and Meth.* 1995. B103. P.351.
 10. *Андреева М.А., Иркаев С.М., Семенов В.Г.* // *ЖЭТФ.* 1994. Т. 105, № 6. С. 1767.
 11. *Andreeva M.A., Irkaev S.M., Semenov V.G.* // *Hyperfine Inter.* 1996. V. 97/98. P. 605.
 12. *Андреева М.А., Иркаев С.М., Семенов В.Г.* // *Письма в ЖЭТФ.* 1992. Т. 55, № 1. С. 62.
 13. *Александров М.Л., Иркаев С.М., Семенов В.Г.* // *Препринт № 46. ИАНП.* 1991. Л. 25с.
 14. *Иркаев С.М., Андреева М.А., Семенов В.Г.* // *Научное приборостроение.* 1992. Т. 2, № 3. С. 70.
 15. *Alexandrov M.L., Irkaev S.M., Semenov V.G.* // *Hyperfine Inter.* 1992. V. 1. P. 1461.
 16. *Иркаев С.М., Андреева М.А., Семенов В.Г.* // *Научное приборостроение.* 1992. Т. 2, № 4. С. 46.
 17. *Андреева М.А., Иркаев С.М., Семенов В.Г.* // *ЖЭТФ.* 1994. Т. 108. С. 1.
 18. *Andreeva M.A., Irkaev S.M., Semenov V.G.* // *Hyperfine Inter.* 1995. V. 95. P. 11.
 19. *Иркаев С.М., Андреева М.А., Семенов В.Г.* // *Научное приборостроение.* 1996. Т. 6. С. 59.
 20. *Andreeva M.A., Irkaev S.V., Semenov V.G.* // *Proceedings SPIE.* 1997. V. 3239. P. 412.
 21. *Андреева М.А., Иркаев С.М., Семенов В.Г.* // *Поверхность.* 1997. Т. 12 С. 62.
 22. *Андреева М.А., Иркаев С.М., Семенов В.Г.* // *Труды национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов. РСНЭ'97.* 1997. Дубна. 25–29 мая. С. 27.
 23. *Андреева М.А., Иркаев С.М., Семенов В.Г.* // *Изв. Академии наук, серия физическая.* 1998. Т. 62, № 2. С. 406.
 24. *Андреева М.А., Иркаев С.М., Семенов В.Г.* // *Материалы Всероссийского Совещания. "Рентгеновская оптика".* Нижний Новгород. 23–26 февраля 1998. Изд-во ИФМ РАН. С. 69.
 25. *Andreeva M.A., Band I.A., Karlson E.* // *Physica Scripta.* 1998. V. 57, № 1. P. 142.
 26. *Andreeva M.A., Irkaev S.M., Semenov V.G.* // *Surface Investigation,* 1998. V. 3. P. 1529.

27. *Andreeva M.A., Chumakov A.I., Irkaev S.M., et al.* // Fourth Intern. Conf. on Nanostructural Materials, June 14–19, 1998. Stockholm. Sweden. P. 3–48.
28. *Blum M., Kistner O.C.* // *Phys. Rev.* 1968. V. 171. P. 417.
29. *Hannon J.P., Trammell G.T., Mueller M.* // *Phys.Rev.Lett.* 1979. V. 43, № 9. P. 636.
30. *Parratt L.G.* // *Phys. Rev.* 1954. V. 95, № 2. P. 359.
31. *Born M., Wolf E.* Principles of Optics. Pergamon Press. 1968. P. 425.
32. *Alp E.E., Mooney T.M., Toellner T.* // *Phys.Rev.Lett.* 1993. № 11. P. 3351.
33. *Rohlsberger R., Gerdau E., Luken E.* // *Z.Phys.* 1993. B 92. P. 489.
34. *Андреева М.А., Росете К.* // Вестник МГУ. Сер. физ. астроном. 1986. Т. 27, № 3. С.57.
35. *Андреева М.А., Росете К.* // Поверхность. 1986. № 9. С. 145.
36. *Андреева М.А.* // ЖЭТФ. 1987. Т. 57, №. 10. С. 2009.
37. *Chumakov A.I., Metge J., Baron A.Q.R.* // *Nucl. Instrum. and Meth.* 1996. A383. P. 642.
38. *Smirnov G.V.* // *Hyperfine Interaction.* 1996. V. 97/98. P. 551.
39. *Kishimoto S.* // *Nucl. Instrum. and Meth.* 1991. V. A309. P. 603.
40. *Sturhahn W., Gerdau E.* // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 49. P. 9285.
41. *Ruffer R., Gerdau E., Grote M.* // *Nucl. Instrum. and Meth.* 1991. V. A303. P. 495.
42. *Trammell G.T., Hannon J.P.* // *Phys. Rev. B.* 1978. V. 18. P. 165.
43. *Kagan Yu., Afanas'ev A.M., Kohn V.G.* // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1979. V. 12. P. 615.
44. *Baron A.Q.R., Arthur J., Ruby S.L.* // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 50. P. 10354.
45. *Toellner T.S., Sturhahn W., Rohlsberger R.* // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 74. P. 3475.
46. *Andreeva M.A.* // *Phys. Lett.A.* 1996. V. 210. P. 359.

NUCLEAR GAMMA RESONANCE OPTICS OF SURFACES 1. INSTRUMENTS AND METHODS

V.G. Semenov* M.A. Andreeva, S.M. Irkaev*****

**St. Petersburg State University, St. Petersburg*

***Moscow State University, Moscow*

****Institute for Analytical Instrumentation RAS, St. Petersburg*

The paper is a survey of the current state and trends in surface studies by Mössbauer spectroscopy. The first part of the survey discusses the capabilities of conventional Mössbauer spectroscopy. Special attention is paid also to the new technique of studying ultrathin surface layers and interfaces introduced by the authors — grazing incidence Mössbauer spectroscopy with energy and time differential modes of resonance spectra measurement. The second part contains new experimental results and shows that the comparative analysis of data obtained in different modes provides more complete information on the physicochemical state of ultrathin surface layers and interfaces.