

05; 11; 12

© 1990 г.

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ КОМПЛЕКСНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ И ОБЪЕМА КРИСТАЛЛА

*А. С. Камзин, Л. А. Григорьев*

В последнее десятилетие мессбауэровское излучение  $\text{Co}^{57}$  стало широко применяться для исследований свойств поверхностного слоя толщиной до 3000 Å (метод конверсионной электронной мессбауэровской спектроскопии). Развивается также метод мессбауэровской спектроскопии с регистрацией рентгеновского характеристического излучения, позволяющий исследовать слои толщиной до 15 мкм. Традиционным методом ядерной гамма-резонансной или мессбауэровской спектроскопии, как известно, исследуются объемные свойства кристалла.

В работе показано, что, используя вышеперечисленные методы мессбауэровской спектроскопии, можно проводить комплексные исследования свойств поверхности и объема кристалла. Обнаружено, что информация, получаемая методом мессбауэровской спектроскопии с регистрацией рентгеновского характеристического излучения, является звеном, связывающим и дополняющим сведения, полученные методом конверсионной электронной мессбауэровской спектроскопии и методом ядерной гамма-резонансной спектроскопии.

В качестве примера таких комплексных исследований приводятся результаты измерений на монокристаллах  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ .

Для того чтобы одновременно получать мессбауэровские спектры, регистрируя электроны конверсии и рентгеновское характеристическое излучение в области температур от 100 до 700 К, предложен двухкамерный проточный пропорциональный детектор.

Использование тонких пленок в устройствах интегральной оптики, вычислительной и СВЧ техники потребовало знаний свойств поверхности материала, что в свою очередь сделало необходимым изучение фундаментальных явлений, имеющих место в поверхностных слоях (например, в области фазовых переходов). С другой стороны, появившаяся возможность использования мессбауэровского излучения для исследования поверхностных свойств материала стимулировала возникновение и развитие новых идей по применению мессбауэровской спектроскопии (МС).

Мессбауэровский атом в образце после поглощения гамма-кванта переходит в возбужденное состояние. Обратный переход в основное состояние происходит с испусканием либо гамма-кванта, либо электронов конверсии и рентгеновского характеристического излучения. Наблюдение ядерного гамма-резонанса возможно при регистрации электронов конверсии, как это было показано в [1, 2] или рентгеновского характеристического излучения [3].

Метод, в котором регистрируются электроны конверсии, получил название конверсионная электронная мессбауэровская спектроскопия (КЭМС). Исследования показали, что 95 % регистрируемых электронов конверсии с энергией 7.3 кэВ возникают с поверхностного слоя толщиной 3000 Å [4], 60 % — из слоя толщиной 540 Å [5]. Такие возможности этого метода обусловили его широкое применение для изучения свойств поверхностных слоев материалов.

Метод мессбауэровской спектроскопии, в котором регистрируется рентгеновское характеристическое излучение, не получил такого широкого распространения, как КЭМС, и не имеет устоявшегося названия. По аналогии с КЭМС можно назвать его рентгеновская мессбауэровская спектроскопия (РМС). Метод РМС позволяет изучать свойства поверхностных слоев толщиной

10—15 мкм [4], а также свойства тонких пленок, нанесенных на подложки, не пропускающие мессбауэровское излучение [6]. В [7] (и работах, на которые ссылаются в ней) разработана теория для интерпретации экспериментальных спектров РМС и показаны возможности применения метода для послойного анализа поверхности.

Традиционный метод гамма-резонансной МС дает информацию об объемных свойствах материала.

В данной работе показано, что используя эти разновидности мессбауэровской спектроскопии можно провести комплексные исследования магнитных свойств материала, а именно поверхностного слоя толщиной до 3000 Å (метод КЭМС), слоя толщиной 8—15 мкм (метод РМС) и объема (метод гамма-резонанс-

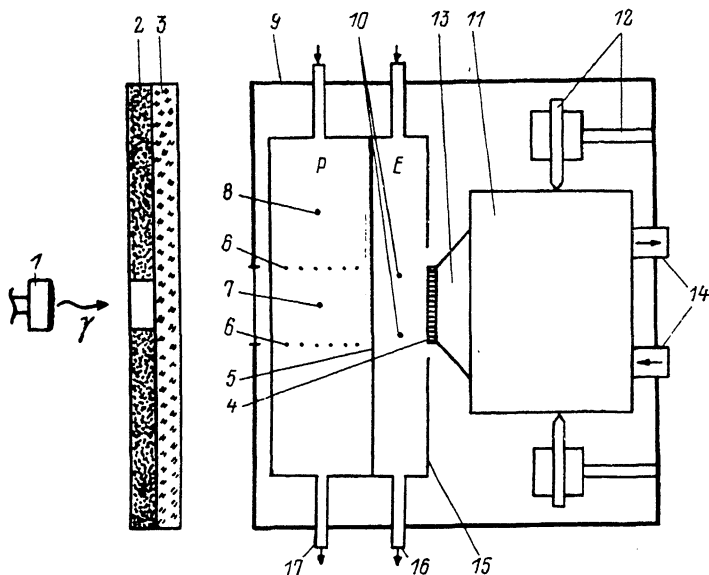


Рис. 1. Схема конструкции двухкамерного детектора.

ной МС). Исследования были проведены на монокристаллах  $Fe_3VO_8$  с использованием разработанного для этих целей двухкамерного пропорционального счетчика.

Для регистрации резонансных электронов конверсии (ЭК) и рентгеновского характеристического излучения (РХИ) наибольшее распространение в мессбауэровской спектроскопии получили проточные пропорциональные счетчики. Основные принципы конструирования таких счетчиков опубликованы [4, 8, 9], и постановка экспериментов при комнатной температуре не вызывает трудностей. Сложности возникают при измерениях в области температур, отличной от комнатной. В литературе имеются описания детекторов, позволяющих проводить измерения в достаточно широкой области температур. Однако практика показала, что они громоздки и сложны в использовании. Кроме того, при использовании одного и того же счетчика для регистрации двух видов излучения (ЭК и РХИ) возникают значительные трудности. Во-первых, мессбауэровские спектры на ЭК и РХИ можно получать только поочередно, что связано с необходимостью замены рабочего газа в счетчике для регистрации различных излучений. Это значительно увеличивает время, затрачиваемое на измерения, поскольку эксперимент по получению одного спектра достигает нескольких суток. Во-вторых, регистрация РХИ таким детектором может очень усложнить интерпретацию мессбауэровского спектра, потому что при этом регистрируются и ЭК, эффективность регистрации ЭК может достигать 40% [10]. Для фильтрации ЭК в таких счетчиках авторы [10] предложили накрывать образец бериллиевой или алюминиевой фольгой, что не всегда удобно. В работе [11] описан счетчик, в котором вышеперечисленные недостатки отсутствуют, однако предложен-

ная конструкция позволяет проводить измерения только при комнатной температуре.

Для проведения комплексных исследований по аналогии с работой [11] нами разработан проточный пропорциональный детектор, позволяющий одновременно получать мессбауэровские спектры, регистрируя электроны конверсии и рентгеновское излучение, причем температура исследуемого образца может варьироваться при этом в пределах от 100 до 700 К. Счетчик удовлетворяет требованиям, сформулированным в [12].

Двухкамерный детектор состоит из двух пропорциональных счетчиков, скomпанованных друг на друга, как показано на рис. 1. Пучок гамма-квантов, испускаемых мессбауэровским источником  $\text{Co}^{57}$  1, коллимируется отверстием  $\varnothing$  6—8 мм в свинцовой пластине 2 и, пройдя через центральные зоны чувствительных объемов обоих счетчиков, падает на образец 4. Поскольку образец установлен внутри счетчика *E*, то ЭК, вылетевшие из образца, регистрируются в этом детекторе. РХИ практически без ослабления проходит через газовую смесь рабочего объема счетчика *E* и бериллиевую пластину 5, разделяющую чувствительные объемы детекторов *E* и *P*, и регистрируются в счетчике *P*. Энергия ЭК, покинувших образец, недостаточна для проникновения через бериллиевую пластинку 5 в чувствительный объем счетчика *P*. В свою очередь РХИ не регистрируется тонким слоем газовой смеси  $\text{He}+5\% \text{CH}_4$  в чувствительной зоне счетчика *E*. Таким образом, в детекторе *E* регистрируются только ЭК, а в счетчике *P* — только РХИ.

Пластина из органического стекла толщиной 3 мм, установленная между источником и двухкамерным детектором, фильтрует рентгеновское излучение, испускаемое источником  $\text{Co}^{57}$ . Такая пластина поглощает более 90 % рентгеновского излучения источника, тогда как интенсивность мессбауэровской линии с энергией 14.4 кэВ понижается менее чем на 40 %. Корпуса счетчиков *E* и *P* установлены внутри несущего каркаса 9. Корпуса счетчиков обычно изготавливают из тефлона и ему подобных материалов [5, 8, 11, 13]. Мы изготовили их из алюминия, потому что, во-первых, в процессе измерения на диэлектрических стенках рабочего объема скапливается электрический заряд, приводящий к потере чувствительности счетчика. Для устранения таких отрицательных явлений на стенки рабочего объема напыляют тонкий слой алюминия (см., например, [13]), что усложняет изготовление детектора. Во-вторых, температура плавления тефлона низка и его нельзя применять при высоких температурах. Чувствительные объемы детекторов образуются пластинками из бериллия и стенками отверстия в алюминиевых корпусах счетчиков. Объем чувствительной зоны счетчика *E*  $20 \times 20 \times 4$  мм, счетчика *P*  $40 \times 30 \times 10$  мм.

Аноды 7, 8, 10 изготовлены из вольфрамовой проволоки  $\varnothing$  30 мкм и пропущены через керамические или кварцевые трубочки, вклеенные в отверстия в корпусах счетчиков. Рабочие газы  $\text{He}+5\% \text{CH}_4$  для регистрации электронов конверсии  $\text{Ag}+5\% \text{CH}_4$  или  $\text{Xe}+5\% \text{CH}_4$  рентгеновского излучения подаются по штуцерам 16, 17 под давлением 1 атм со скоростью 2 см/мин.

Прямое гамма-излучение и рентгеновские лучи, не поглощенные фильтром 3, регистрируются счетчиком *P* и эти сигналы являются паразитными. Для устранения этих сигналов применяются счетчики тороидальной формы, как и при регистрации рассеянного мессбауэровского излучения [14, 15]. Мы использовали способ разделения камеры рентгеновского счетчика, как это предложено в [11]. Чувствительный объем счетчика *P* с помощью вольфрамовых нитей 6 делится на три зоны: центральную и две боковые. Сигнал от центральной зоны, возникающий от прямого излучения мессбауэровского источника, шунтируется. Поскольку пучок излучения от источника коллимирован, то на боковые зоны оно не попадает. В боковые зоны проникают конверсионное рентгеновское излучение, возникающее в образце, и гамма-излучение, отраженное образцом. Напряжение, подаваемое на боковые аноды, составляет 1400 В, а на центральный — 300 В. При таких напряжениях энергетическое разрешение рентгеновского счетчика составило 20 %.

К корпусу счетчика на опорах 12 укрепляется корпус нагревателя 11. Нагреватель изготовлен из нихромовой проволоки, намотанной на медный стержень, служащий теплопроводом 13. На торец теплопровода

уровень с окном в бериллиевой пластине 15 устанавливается исследуемый образец 4. При измерениях в области температур ниже комнатной по теплопроводу пропускаются пары жидкого азота. Корпус нагревателя установлен на игольчатых опорах 12, и теплопередача на счетчики через точечные контакты, как было установлено в [15], незначительна. Высоковольтные разъемы установлены на каркасе, имеющем хороший электрический контакт с экранами разъемов и корпусами счетчиков, являющиеся катодами. Температура образца измеряется приклеенной к нему термопарой. Другая термопара, установленная на теплопроводе, служит датчиком для стабилизатора температуры.

Амплитудные спектры электронов конверсии и рентгеновского характеристического излучения показаны на рис. 2. В качестве поглотителя использовалась фольга из железа с 30%-ным обогащением изотопом Fe-57. Источник гамма-

квантов Co-57 (Rh) интенсивностью 50 мкм находился на расстоянии 50 мм от поглотителя.

Используя вышеописанный счетчик, были проведены комплексные исследования магнитных свойств монокристаллов Fe<sub>3</sub>VO<sub>6</sub>, а именно в поверхност-

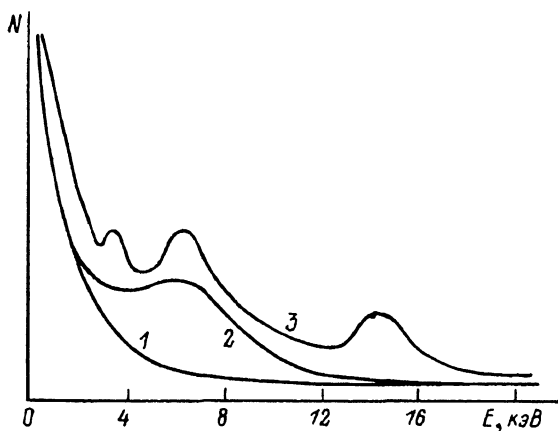


Рис. 2. Амплитудные спектры, полученные при 500 К счетчиком  $E$  с использованием He+5% CH<sub>4</sub> вне резонанса (1), в условиях резонанса (2), а также счетчиком  $P$  с Ag+4% CH<sub>4</sub> (3).

ном слое толщиной 3000 Å (метод КЭМС), поверхностного слоя толщиной 6—8 мкм (метод РМС) и объема кристалла (метод гамма-резонансной МС). Соединение Fe<sub>3</sub>VO<sub>6</sub> при температурах ниже точки Нееля, равной 508 К, является антиферромагнетиком со слабым ферромагнитным моментом. Измерения проводились на монокристаллических пластинках толщиной 100 мкм, выращенных методом раствора в расплаве. Кристаллографическая ось  $A$  была направлена перпендикулярно плоскости пластинки, пучок гамма-квантов — параллельно оси  $A$ .

Мессбауэровские спектры, полученные при температуре 498 К при регистрации электронов конверсии, рентгеновского характеристического излучения и гамма-излучения в геометрии пропускания приведены на рис. 1. Анализ экспериментальных спектров показал, что 1) спектр, полученный методом гамма-резонансной МС в геометрии пропускания (рис. 3, *a*), дающем информацию об объеме кристалла, состоит из зеемановских линий, соответствующих магнитоупорядоченному состоянию вещества; 2) спектр, полученный методом КЭМС (рис. 3, *в*), когда исследуется поверхностный слой толщиной до 3000 Å, представляет собой суперпозицию линий парамагнитных дублетов, соответствующих парамагнитному состоянию вещества; 3) мессбауэровский спектр, полученный методом РМС (рис. 3, *б*) (в этом случае информация получается из слоя толщиной 6—8 мкм), является суперпозицией спектров, полученных методами КЭМС и МС в геометрии пропускания. Таким образом, можно сделать следующие выводы. Переход вещества в парамагнитное состояние начинается с поверхности кристалла, причем при некоторой температуре ниже точки Нееля. При повышении температуры в парамагнитное состояние переходят более глубокие слои. Весь объем кристалла переходит в парамагнитное состояние при температуре Нееля.

На рис. 3, *г* приведен мессбауэровский спектр, полученный в счетчике  $E$ , при регистрации рентгеновского характеристического излучения, в качестве рабочего газа была использована смесь Ag+5% CH<sub>4</sub>. Образец не был накрыт тонкой алюминиевой фольгой. Вид полученного спектра существенно отличается от показанного на рис. 3, *б*. Анализ спектра показал, что полученная кар-

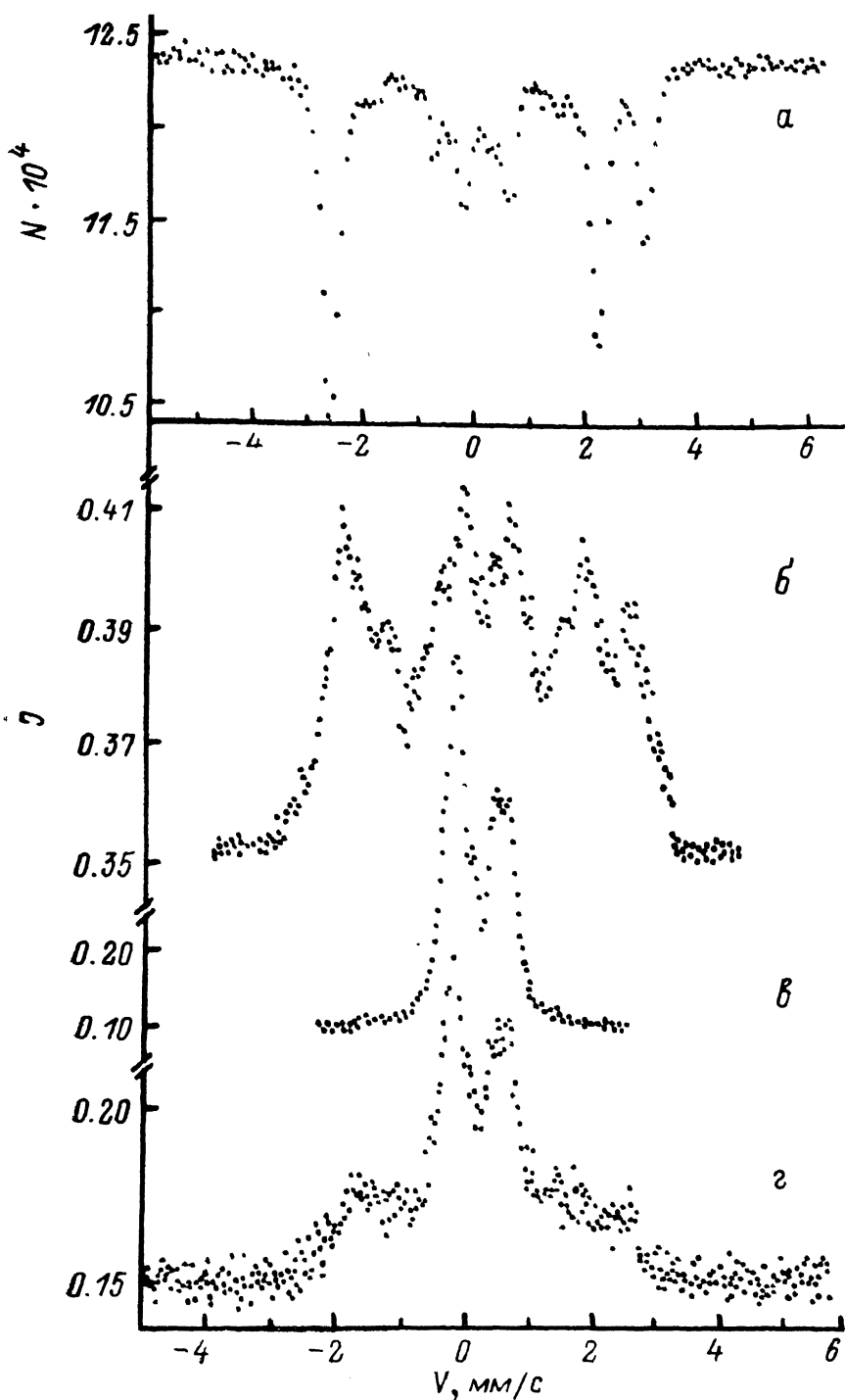


Рис. 3. Мессбауэровские спектры  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  при 498 К, полученные при регистрации гамма-квантов геометрии пропускания (а), рентгеновского характеристического излучения (б), электронов конверсии (в), электронов конверсии и рентгеновского характеристического излучения (г).

тина представляет собой наложение двух спектров, а именно полученных методами КЭМС (рис. 3, в) и РМС (рис. 3, б). Таким образом, при измерениях в однокамерном счетчике, если образец не накрыт тонкой фольгой, вместе с РХИ регистрируются и ЭК и вклад их составляет ~40 %.

Поставленные эксперименты продемонстрировали работоспособность двухкамерного детектора в области температур от 100 до 700 К и возможность использования этих методов для изучения свойств поверхности и объема вещества.

Проведенные исследования показали, что (1) информация, получаемая методом РМС, является звеном, связывающим и дополняющим сведения, полученные методом КЭМС о свойствах поверхностного слоя толщиной до 3000 Å и методом гамма-резонансной МС, исследующим объемные свойства кристалла; 2) методы мессбауэровской спектроскопии, а именно КЭМС и РМС, в сочетании с гамма-резонансной МС позволяют проводить комплексные исследования свойств поверхности и объема кристалла.

#### Список литературы

- [1] Митрофанов К. П., Шпилель В. С. // ЖЭТФ. 1961. Т. 40. Вып. 3. С. 983—985.
- [2] Kanteleit E. // Z. Physik. 1961. Vol. 164. N 4. P. 442—455.
- [3] Frauenfelder H., Cochran D. R. F., Nayle D. E., Taylor K. D. // Nuovo Cimento. 1961. Vol. 19. N 1. P. 183—185.
- [4] Swanson K. R., Spijkerman J. J. // J. Appl. Phys. 1970. Vol. 41. N 7. P. 3155—3159.
- [5] Thomas J. M., Tricher M. J., Winterbottom A. P. // J. Chem. Soc. Faraday II. 1975. Vol. 71. P. 1708—1711.
- [6] Picone P. J., Morrish A. H. // Sol. St. Commun. 1980. Vol. 34. N 9. P. 743—747.
- [7] Бабилова Ю. Ф., Грузин П. Л., Нилов К. Е. // Мессбауэровская спектроскопия с регистрацией характеристического рентгеновского излучения. М., 1986. С. 88.
- [8] Takafuchi M., Isozumi Y., Katano R. // Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 1973. Vol. 51. N 1. P. 13—18.
- [9] Sawicki J. A. // Proc. Intern. Conf. on Application of Mossbauer Effect. New Delhi (India), 1981. P. 800.
- [10] Петрикин Ю. В., Куркин А. П., Новакова А. А. // Тез. Всесоюз. совещания по прикладной мессбауэровской спектроскопии. М., 1988. Ч. 1. С. 18.
- [11] Isozumi Y., Lee D.-J., Kadar J. // Nucl. Instr. and Meth. 1974. Vol. 120. N 1. P. 23—28.
- [12] Isozumi Y., Kurakado M., Katano R. // Rev. Sci. Instr. 1981. Vol. 52. N 3. P. 413—418.
- [13] Cook D. C. // Hyperfine Interactions. 1986. Vol. 29. P. 1463—1466.
- [14] Томашевский Н. А., Разумов О. Н., Галушко Ю. В. // ПТЭ. 1977. № 5. С. 54—56.
- [15] Камзин А. С., Русаков В. П. // ПТЭ. 1988. № 5. С. 56—58.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
27 апреля 1989 г.