

## Мессбауэровский метод измерения субангстремных смещений тонких пленок

Р. Н. Шахмуратов<sup>+\*1)</sup>, Ф. Г. Вагизов\*

<sup>+</sup>Казанский физико-технический институт, Федеральный исследовательский центр,  
Казанский Научный Центр РАН, 420029 Казань, Россия

\*Казанский федеральный университет, 420008 Казань, Россия

Поступила в редакцию 18 октября 2018 г.

После переработки 30 октября 2018 г.

Приведены первые результаты измерений распределения амплитуды колебаний тонкой пластины вдоль ее поверхности с использованием мессбауэровской спектроскопии. Для измерений применялось гамма-излучение  $^{57}\text{Co}$  с длиной волны 86 пм ( $0.86 \text{ \AA}$ ). Фольга нержавеющей стали толщиной 25 мкм была использована в качестве исследуемого образца. Колебания образца вдоль направления распространения гамма-излучения возбуждались с помощью полимерного пьезопреобразователя. При умеренных значениях подаваемого напряжения измеренная амплитуда колебаний не превышала 50 пм. Точность измерений распределения амплитуды колебаний фольги вдоль ее поверхности составила  $3 \div 6$  пм. Этот метод предлагается использовать для создания стандартов механических смещений, которые могут быть применены для калибровки туннельных микроскопов.

DOI: 10.1134/S0370274X18230108

Для измерения малых смещений небольших объектов обычно используется излучение оптического диапазона частот. Дифракционный предел ограничивает точность измерения смещений вдоль направления распространения излучения половиной его длины волны  $\lambda/2$ . В атомно-силовой микроскопии, благодаря скользящей геометрии отражения лазерного луча от площадки консоли со сканирующей иглой, пространственное разрешение увеличивается в 1000 раз, что позволяет измерять смещения порядка нескольких сотен пикометров. Между тем, если использовать гамма-излучение, например, 14.4 кэВ фотоны, которые излучают радиоактивные ядра  $^{57}\text{Co}$ , то даже при нормальном падении луча точность пространственного разрешения можно довести до  $\lambda/2 = 43$  пм. Ранее нами был предложен метод, который позволяет измерять смещения в продольном направлении с точностью, в 20 раз превышающей дифракционный предел  $\lambda/2$  [1]. В основе метода лежат особые закономерности спектра излучения, прошедшего через колеблющийся образец, которые позволяют достаточно точно определять амплитуду смещения из соотношения компонент мессбауэровского спектра. Наш интерес к этим исследованиям был вызван проблемой адекватного описания экспериментально наблюдаемых мессбауэров-

ских спектров колеблющихся образцов. Кратко, эту проблему можно сформулировать следующим образом. Вскоре после открытия эффекта Мессбауэра многие исследователи наблюдали превращение одиночной линии поглощения образца в гребенчатую структуру под действием механических колебаний источника излучения или поглотителя по отношению друг к другу [2–8]. Благодаря периодическому изменению расстояния между источником и поглотителем,  $r(t) = r_0 \sin(\Omega t + \psi)$ , где  $r_0$  – амплитуда,  $\Omega$  – частота и  $\psi$  – фаза механических колебаний, поле  $E_S(t - t_0) = E_0 \theta(t - t_0) e^{-(i\omega_S + \Gamma_0/2)(t - t_0) + ikz}$ , которое излучает возбужденное ядро источника [9], в системе координат движущегося поглотителя приобретает следующий вид:

$$E_S(t - t_0) = E_0 \theta(t - t_0) e^{-(i\omega_S + \Gamma_0/2)(t - t_0) + ikz + i\varphi(t)}, \quad (1)$$

где  $E_0$ ,  $\omega_S$  и  $k$  – амплитуда, частота и волновое число (абсолютное значение волнового вектора) излучения,  $1/\Gamma_0$  – время жизни возбужденного состояния ядра  $^{57}\text{Fe}$  в источнике с энергией 14.4 кэВ, которое формируется в момент времени  $t_0$  в результате распада ядра  $^{57}\text{Co}$ ,  $\Theta(t - t_0)$  – ступенчатая функция Хевисайда,  $\varphi(t) = 2\pi r(t)/\lambda = m \sin(\Omega t + \psi)$  – периодически изменяющаяся фаза излучения,  $m$  – индекс модуляции фазы и  $\lambda$  – длина волны излучения. Согласно формуле Якоби–Ангера, излучение (1) можно представить как полихроматическое, состоящее из набо-

<sup>1)</sup>e-mail: shakhmurov@mail.ru

ра спектральных линий  $\omega_S - n\Omega$  ( $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ), а именно:

$$E_S(t - t_0) = E_C(t - t_0)e^{-i\omega_S(t-t_0)+ikz} \times \sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_n(m)e^{in(\Omega t + \psi)}, \quad (2)$$

где  $E_C(t - t_0) = E_0\theta(t - t_0)e^{-\Gamma_0(t-t_0)/2}$  – общая часть спектральных компонент поля и  $J_n(m)$  – функция Бесселя  $n$ -го порядка. Фурье образ этого поля имеет гребенчатую структуру:

$$E_S(\omega) = E_0e^{ikz} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{J_n(m)e^{in(\Omega t + \psi)}}{\Gamma_0/2 + i(\omega_S - n\Omega - \omega)}. \quad (3)$$

Откуда следует, что, например, колеблющийся поглотитель “видит” излучение неподвижного источника как эквидистантную “гребенку” со спектральными компонентами  $\omega_S - n\Omega$ , амплитуды которых пропорциональны функциям Бесселя  $J_n(m)$ . Изменяя частоту источника с помощью эффекта Доплера, можно наблюдать эту гребенчатую структуру в спектре пропускания гармонически колеблющегося поглотителя. Компоненты “гребенки” появляются, когда соответствующая частота  $\omega_S - n\Omega$  попадает в резонанс с одиночной линией поглотителя, имеющей частоту  $\omega_A$ . В мессбауровской спектроскопии зависимость числа фото-отсчетов детектора от доплеровского сдвига дает нам спектр, который теоретически описывается выражением

$$N_{\text{out}}(\Delta) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_n^2(m)B_n(\Delta), \quad (4)$$

$$B_n(\Delta) = \frac{\Gamma_S}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{b\Gamma_A}{(\Gamma_A/2)^2 + (\Delta + n\Omega - \omega)^2}} \frac{d\omega}{(\Gamma_S/2)^2 + \omega^2}, \quad (5)$$

где  $\Gamma_S$  – ширина линии излучения источника,  $\Delta = \omega_A - \omega_S$  – разность частот одиночной линии поглотителя  $\omega_A$  и источника  $\omega_S$ ,  $b = T_A\Gamma_A/4$  – параметр, который зависит от эффективной толщины поглотителя  $T_A = f_A n_A \sigma_0 l$ ,  $f_A$  – фактор Дебая–Валлера поглотителя,  $n_A$  – концентрация ядер  $^{57}\text{Fe}$  в поглотителе,  $\sigma_0$  – сечение резонансного поглощения ядер и  $l$  – физическая толщина поглотителя. Согласно этим выражениям, глубины провалов компонент “гребенки” в спектре пропускания пропорциональны квадратам функций Бесселя  $J_n^2(m)$ , где  $n$  – номер компоненты. Здесь, для простоты, не учитываются нерезонансное поглощение и излучение источника с отдачей. При описании экспериментальных спектров легко учесть вклады этих процессов.

Таким образом, глубина  $n$ -го провала в спектре пропускания излучения должна осциллировать

с ростом амплитуды колебаний поглотителя  $r_0$  как  $J_n^2(m)$ , где  $m = 2\pi r_0/\lambda$  – индекс модуляции фазы излучения. Изменения глубин компонент с увеличением амплитуды колебаний зависят от номера компоненты  $n$  и даже могут иметь отличающиеся тенденции убывания/возрастания для соседних компонент. В литературе такой подход к описанию спектра получил название когерентной модели [2–8]. Эта модель, например, предсказывает, что при значении индекса модуляции  $m = 2.4$ , т.е. когда  $r_0 = 0.33\lambda$ , центральная компонента “гребенки” исчезает, в то время как ее соседи с номерами  $n = \pm 1, \pm 2$  должны демонстрировать заметные провалы в спектре пропускания излучения. Между тем, во многих предыдущих экспериментах [2–6] наблюдалось монотонное уменьшение глубины центрального провала и рост с последующим убыванием глубин соседних компонент “гребенки” с увеличением амплитуды колебаний  $r_0$ . При этом, практически никогда не наблюдалось уменьшение до нуля центрального провала и даже во многих экспериментах его глубина была больше глубины соседних компонент при любых значениях амплитуды механических колебаний. Только в двух экспериментах [7, 8] были обнаружены небольшие осцилляции значений глубин провалов с ростом  $r_0$ .

Для объяснения очевидного противоречия между теорией и экспериментом была предложена некогерентная модель [2–6]. Она основана на предложении Абрагама [10] описывать движение индивидуальных ядер поглотителя вдоль направления распространения излучения с помощью выражения  $r(t) = r_c \cos(\Omega t + \psi) + r_s \sin(\Omega t + \psi)$ , где  $r_c$  и  $r_s$  – амплитуды синфазных и квадратурных колебаний соответственно (см. также [3]). В некогерентной модели, предполагается, что ядра совершают независимые колебания со случайными фазами  $\psi$  и амплитудами  $r_c, r_s$ , которые распределены по Гауссу с центром в нуле. В итоге мы получаем распределение Рэлея для результирующей амплитуды колебаний  $r = \sqrt{r_c^2 + r_s^2}$ . Усреднение с этим распределением приводит к тому, что глубина  $n$ -й компоненты наблюдаемой “гребенки” пропорциональна функции  $W_n(\langle m^2 \rangle) = \langle J_n^2(m) \rangle = e^{-\langle m^2 \rangle} I_n(\langle m^2 \rangle)$ , где  $I_n(\langle m^2 \rangle)$  – модифицированная функция Бесселя  $n$ -го порядка,  $\langle m^2 \rangle = (2\pi r_G/\lambda)^2$  и  $r_G$  – среднеквадратичное отклонение значения амплитуды колебаний ядер от нулевого значения. Зависимость функции  $e^{-\langle m^2 \rangle} I_n(\langle m^2 \rangle)$  от амплитуды колебаний не имеет осцилляций. Эта функция стремится к нулю при  $\langle m^2 \rangle \rightarrow \infty$ .

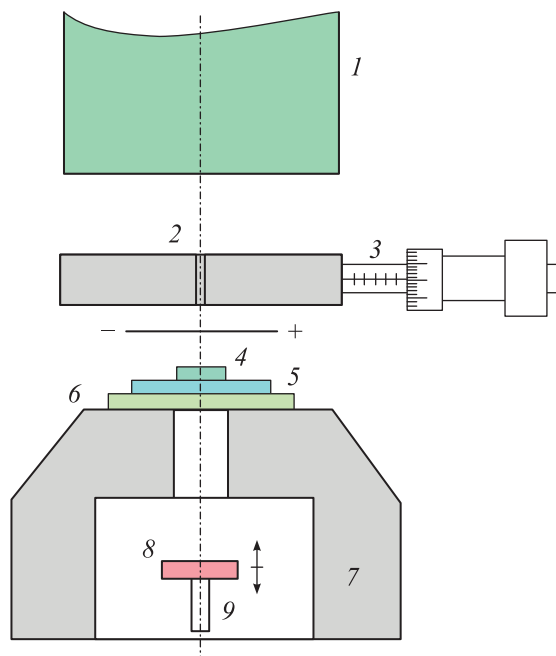


Рис. 1. (Цветной онлайн) Схема конструкции узла смещений. 1 – детектор; 2 – диафрагма в свинцовой пластине; 3 – микрометрический узел; 4 – образец; 5 – пьезопреобразователь; 6 – держатель из оргстекла; 7 – свинцовый коллиматор; 8 – мессбауэровский источник; 9 – шток мессбауэровского модулятора

Мы провели аналогичные исследования поведения частотных “гребенок” в спектре колеблющегося поглотителя в зависимости от амплитуды колебаний [1]. Особое внимание было уделено механическим свойствам поглотителя и пьезопреобразователя. В качестве поглотителя использовалась фольга нержавеющей стали фирмы Alfa Aesar  $6.5 \times 6$  мм, толщиной 25 мкм. Однородность фольги и гладкость ее поверхности обеспечивали хорошее механическое качество поглотителя. Поглотитель имел естественное содержание изотопа  $^{57}\text{Fe}$  (2.119%). Оценка эффективной толщины поглотителя дала величину  $T_A = 5.18$ . В качестве пьезопреобразователя мы использовали тонкую полимерную пленку (28 мкм) из поляризованного поливинилиденфторида (ПВДФ), которая позволяла возбуждать механические колебания поглотителя как единого целого с высокой однородностью. Было изготовлено несколько сборок поглотителя и пленки, приклеенных с помощью эпоксидного клея к пластине из оргстекла толщиной 2 мм. Лучшая из сборок, у которой размеры полимерной пленки были  $10 \times 8$  мм, позволила преобразовывать синусоидальное напряжение радиочастотного (РЧ) генератора в колебания ядер поглотителя с высокой однородностью.

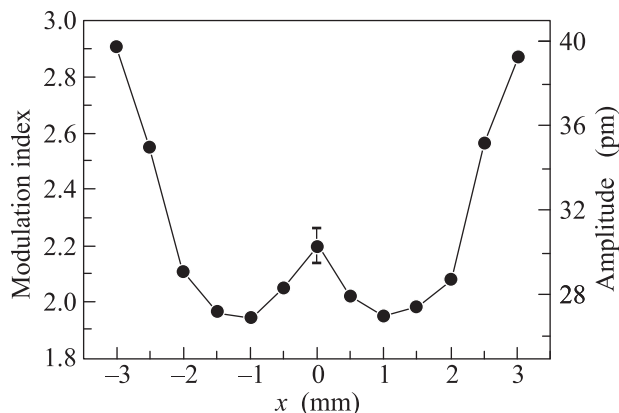


Рис. 2. Зависимость значения индекса модуляции  $m_c = 2\pi r_c / \lambda$  от положения отверстия свинцовой маски, которая перемещалась вдоль поверхности нержавеющей фольги. Значение  $x = 0$  соответствует ее центру. На правой оси указаны соответствующие значения смещений в пикометрах

Полученные спектры качественно отличались от предсказываемых некогерентной моделью. Так, например, при напряжении 12.2 В, которое подавалось с РЧ генератора на пьезопреобразователь, центральный провал в спектре пропускания почти исчезал, в то время как ближайшие сателлиты имели достаточно большую глубину. Такой спектр более характерен для когерентной модели и совершенно не согласуется с предсказаниями модели Абрагама. Между тем, хотя изменение спектра пропускания излучения с ростом напряжения РЧ генератора качественно согласуется с когерентной моделью, но количественно не может быть ею описано.

Для объяснения экспериментально наблюдаемых спектров мы предположили, что ядра поглотителя колеблются когерентно с единой фазой, но амплитуды колебаний разных участков фольги не одинаковы. Чтобы установить характер распределения смещений различных участков поглотителя, в работе [1] мы предположили, что амплитуды смещений  $r_0$  удовлетворяют распределению Гаусса около некоторого центрального значения  $r_c$  со среднеквадратичным отклонением  $\sigma r_c$ , где параметр  $\sigma$  определяет меру разброса значений амплитуд. С учетом нормировки и некоторых переобозначений (см. [1]) это распределение можно привести к виду

$$\overline{W}(m_c, \sigma) = \frac{\sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \exp\left[-\frac{1}{2}\left(x - \frac{1}{\sigma}\right)^2\right] J_n^2(\sigma m_c x) dx}{1 + \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\sqrt{2}\sigma}\right)}, \quad (6)$$

где  $m_c = 2\pi r_c / \lambda$ .

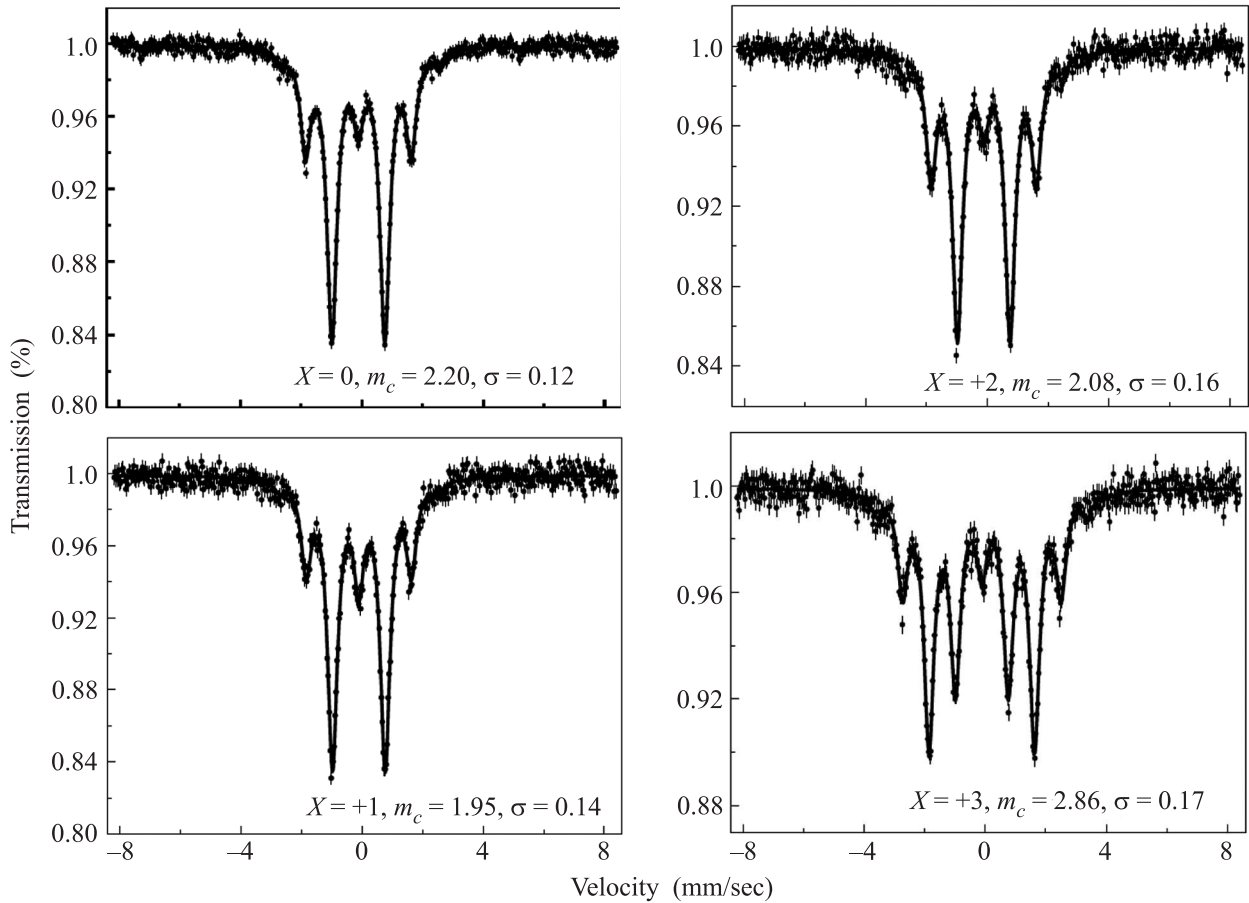


Рис. 3. Мессбауровские спектры фольги, полученные с использованием свинцовой маски с отверстием 0.6 мм. Положение отверстия  $x$  и значения параметров  $m_c$  и  $\sigma$  указаны на графиках. Точками показаны экспериментальные спектры, сплошными линиями – результаты теоретического моделирования

В работе [1] с помощью предложенного распределения удалось хорошо описать экспериментальные спектры фольги, испытывающей механические колебания, амплитуды которых изменялись в широких пределах при изменении напряжения РЧ генератора. Для установления достоверности предложенной модели были использованы свинцовые маски с отверстиями разного диаметра от 2.4 до 1.1 мм. Эти маски помещались за поглотителем и позволяли наблюдать гамма-излучение, которое взаимодействует с очень небольшим участком поглотителя. Было установлено, что при фиксированном значении напряжения РЧ генератора разброс амплитуд колебаний ядер в области взаимодействия с гамма-излучением существенно уменьшался с уменьшением диаметра отверстия в маске, так как соответствующий параметр  $\sigma$ , который описывает этот разброс, уменьшался.

В данной работе мы провели комплекс исследований с использованием свинцовой маски с отверстием диаметром 0.6 мм. Был сконструирован специаль-

ный держатель с микрометрическим винтом, который позволял изменять положение отверстия вдоль поверхности поглотителя с шагом порядка 10 мкм. Измерения спектров проводились на стандартном мессбауровском спектрометре, описание работы которого можно найти, например, в книге [11]. Механическая часть схемы эксперимента показана на рис. 1.

Сканирование поверхности поглотителя позволило построить карту смещений участков нержавеющей фольги, которая испытывала колебания с частотой 10.2 МГц при фиксированном значении напряжения РЧ генератора 10 В. На рисунке 2 приведена карта смещений вдоль поверхности фольги с центром в точке  $x = 0$ . Величина амплитуды смещений пропорциональна полученному значению индекса модуляции  $m_c$ . Часть спектров, соответствующих этим положениям отверстия, а именно  $x = 0, 1, 2$  и 3 мм (они указаны на графиках), приведены на рис. 3 вместе со значениями индекса модуляции  $m_c$ , полученными с помощью фитинга эксперименталь-

ных данных (изображены точками) модельным распределением (6) и формулой (4), в которой функция  $J_n^2(m)$  заменена на  $\overline{W}(m_c, \sigma)$ . Среднеквадратичный разброс амплитуд колебаний имел величину 3.6 пм в центре и 6.6 пм на краях фольги.

Впервые проведена топография сверхмалых смещений поверхности тонкого колеблющегося образца с помощью метода мессбауэровской спектроскопии. Установлено, что метод позволяет измерять амплитуду субангстремных механических смещений поверхности с точностью, на порядок превышающей дифракционный предел. Развитый нами метод может быть использован для калибровки абсолютного значения смещений иглы сканирующего туннельного микроскопа (СТМ). Обычно в СТМ измеренная величина туннельного тока позволяет оценить абсолютную величину смещения иглы микроскопа, если известна локальная плотность состояний исследуемого вещества. Наш метод позволяет создавать калиброванные смещения гладкой поверхности, на которую можно нанести тонкий слой исследуемого вещества (микрон и менее), не нарушающий механических свойств сборки фольга-пьезопреобразователь. Тогда, сопоставляя значения туннельного тока СТМ с калиброванными значениями смещений, измеренными нашим методом, можно будет точно определить локальную плотность состояний исследуемого вещества.

Ф.Г. Вагизов выражает благодарность за частичную поддержку работы Программе Повышения Конкурентоспособности Казанского Федерального университета и Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 18-02-00845-а).

1. R. N. Shakhmuratov and F. G. Vagizov, Phys. Rev. B **95**, 245429 (2017).
2. S. L. Ruby and D. I. Bolef, Phys. Rev. Lett. **5**, 5 (1960).
3. T. E. Cranshaw and P. Reivari, Proc. Phys. Soc. **90**, 1059 (1967).
4. J. Mishroy and D. I. Bolef, in *Mössbauer Effect Methodology*, ed. by I. J. Gruverman, Plenum Press, Inc., N.Y. (1968), v. 4, p. 13.
5. G. Kornfeld, Phys. Rev. **177**, 494 (1969).
6. C. L. Chien and J. C. Walker, Phys. Rev. B **13**, 1876 (1976).
7. А. Р. Мкртчян, А. Р. Аракелян, Г. А. Фрутюнян, Л. А. Кочарян, Письма в ЖЭТФ **126**, 599 (1977).
8. А. Р. Мкртчян, Г. А. Арutyunyan, А. Р. Arakelyan, and R. G. Gabrielyan, Phys. Stat. Sol. b **92**, 23 (1979).
9. F. J. Lynch, R. E. Holland, and M. Hamermesh, Phys. Rev. **120**, 513 (1960).
10. A. Abragam, Compt. Rend. **250**, 4334 (1960).
11. P. Gütllich, E. Bill, and A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2011).