

Академія наук України
Інститут металофізики

На правах рукопису

УДК 539.533.73

ГОРОДЕЦЬКИЙ
Сергій Дмитрович

АТОМНА СТРУКТУРА І ДИНАМІКА ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ
МОНОКРИСТАЛІВ 3-D ФЕРРОМАГНІТНИХ МЕТАЛІВ
ТА СПЛАВІВ НА ЇХ ОСНОВІ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття вченої ступені
доктора фізико-математичних наук

Київ - 1994



Робота виконана в інституті металофізики АН України.

Офіційні опоненти:

Доктор фіз.-мат.наук
професор

МАМАЄВ В.О.

Член-кор.АН України
доктор.фіз.-мат.наук
професор

НЕСТЕРЕНКО В.О.

Доктор фіз.-мат.наук
професор

СИДОРЕНКО С.М.

Провідна організація - Інститут фізики АН України

Захист дисертації відбудеться " " 1994 р. о 14 год.
на засіданні Спеціалізованої ради Д.016.37.01
в Інституті металофізики АН України за адресою:
Київ-142, Бул.Вернадського, 36.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту
металофізики АН України.

Автореферат розослано " " 1994 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради

Мадатова

Е.Г.МАДАТОВА

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми: У настоящий час велика увага приділяється дослідженню властивостей феромагнітних 3-d перехідних металів та сплавів на їх основі. Це пояснюється їх широким використанням у якості прецизійних електротехнічних та магнітних матеріалів, перективних середовищ для запису інформації, а також каталізаторів. При сталім прогресі мікромініатюризації виробів все більшу важливість мають їх поверхневі властивості. Вивчення атомно-чистих граней монокристалів металів та сплавів в умовах надвисокого вакууму, з одніго боку, дозволяє підняти достовірність і однозначність даних та сопоставити експериментальні результати з висновками теорій, розвинутих для ідеальних кристалів з вільною поверхнею, а з другого боку, - представляє самостійну практичну зацікавленність.

В свою чергу велика більшість важливих властивостей реальної поверхні металів та сплавів визначається ступінню їх дефектності. Дефекти поверхні можна розділити на статичні та динамічні, якщо положити в основу такого розділу співвідношення між часом спостереження та часом існування дефекту. Порушення атомної структури, пов'язане з генерацією в поверхневих шарах точечних, одно- та двумірних дефектів з великим часом життя, явища релаксації міжплощинних відстаней, перерозподіл компонентів сплавів, пов'язаних з ефектами поверхневої сегрегації, атомне (роз)упорядкування поверхневих шарів та інші фазові перетворення, які відносяться до статичних дефектів. Крім статичних дефектів мають місце відхилення від ідеальної ґратки іншого роду, пов'язані з тепловими коливаннями часток, які складають кристал (динамічні дефекти). Характер коливань атомів у кристалі залежить від симетрії ґратки, числа атомів у елементарній ячійці, типу та енергії хімічного та обмінного взаємодіювання, а також від типу та концентрації статичних дефектів та визначається силою міжатомної взаємодії. Динамічні властивості поверхні дозволяють пояснити багато її фундаментальних властивостей та грають велику роль у таких процесах, як адсорбція і каталіз, дифузія, окислення, адгезія, кристалізація, треття та знос. У взаємозв'язку з коливальними властивостями поверхні знаходяться і такі фактори, як формування атомної структури приповерхневої області, змінення елемент-

ного і фазового складу при переході від об'єму до поверхні.

Різниця у величинах сил міжатомної взаємодії на поверхні та в об'ємі значно виявляється і на кінетиці протікання фазових переходів в поверхневих шарах. Дослідження процесів поверхневої сегрегації, а також динамічних характеристик та атомної структури сплавів на основі 3-d металів, необхідно проводити на атомно-чистих гранях монокристалів, використовувачи методи неруйнівного пошарового аналізу.

Однак, до теперішнього часу опис систематичних досліджень, проведених у даній області, у літературі відсутній.

Метою роботи являється проведення комплексного пошарового дослідження розподілу сил міжатомної взаємодії, термо- та радіаційно-стимульованих змін атомної структури та складу приповерхневої області, а також магнітних та електронних властивостей поверхні 3-d металів та сплавів на їх основі і встановлення тісного взаємозв'язку цих процесів.

Научна новина. В дисертації вперше пропонуються методи неруйнівного пошарового аналізу фізико-хімічних характеристик поверхні металів та сплавів, які дозволили отримати ряд принципово нових наукових результатів:

1. Виявлено, що релаксація параметрів теплових коливань зосереджена у верхніх двох-п'яти атомних шарах. Розмір релаксації ангармонічної компоненти сил міжатомної взаємодії завжди більше гармонічної та локалізовані в більш вузькій поверхневій зоні.

2. Виявлена анізотропія теплових коливань поверхневих атомів. Значення динамічних характеристик в напрямліній, паралельній поверхні, для кожного атомного шару набагато менше відрізняється від об'ємних значень, чим у перпендикулярній напрямліній.

3. Релаксація параметрів теплових коливань для щільноупакованих граней локалізована у 2-3 атомних шарах, а для маючих меншу щільність упаковки - в 3-5 шарах.

4. Виявлено, що для всіх сплавів FeNi₃ і Co-Ni термостимулююча сегрегація протікає у напрямленні збіднення поверхніми атомами Ni, причому, цей ефект включає верхні 5-6 атомних шарів в залежності від орієнтації кристалу.

5. Сплав Fe_3Ni має найбільшу термостабільність параметрів. Невелике (до 5 ат.%) збагачення поверхні атомами Ni, незначні змінення динамічних характеристик та релаксація міжплощинної відстані виявлені лиш у зоні точки Кюрі.

6. Ефект атомного упорядкування поверхневих шарів виявлено тільки для сплавів $FeNi_3$. Кінетика цього явища для поверхні та об'єму значно відрізняються; так, для одержання структурного порядку у кількох верхніх атомних шарах достатньо 10-часового віджигу.

7. Атомне розупорядочення у сплавах $FeNi_3$ починається з верхнього моношару при температурах на 76 ± 5 К нижче, чим в об'ємі і протікає по типу фазового переходу II-го роду.

8. Показано, що наявність атомного упорядкування приповерхневої зони сплавів $FeNi_3$ призводить до формування осцилюючого концентраційного профілю та немонотонної температурної залежності концентрації їх компонентів. Для інших сплавів ці залежності мають монотонний характер.

9. Встановлено, що для сплавів $FeNi_3$ температура Кюрі поверхні на ~ 187 К вища, ніж в об'ємі, а для сплавів $CoNi_3$ ці значення збігаються.

10. Встановлено ряд феромагнітних аномалій у зоні T_C : явище критичного розсіяння повільних електронів, які призводять до стрибкоподібного збільшення їх відображення, релаксація міжплощинних відстаней і змінення розміру та знаку коефіцієнту теплового розширення, які обумовлені магнітостриційними процесами.

11. Показано, що розмір магнітного (обмінного) вкладу в гармонічну складову сил міжатомної взаємодії зменшиться по мірі збільшення концентрації нікелю у сплавах Fe-Ni і Co-Ni.

12. Термостимульовані зміни електронної структури у сплавах Fe-Ni і Co-Ni зчиняються у наслідку двох причин: $S \rightarrow d$ переходів та релаксації міжплощинної відстані, і призводять до зміни концентрації колективізованих електронів та широчини валентної зони.

13. Низькоенергетичне іонне облучення поверхні сплавів Fe-Ni і Co-Ni в основному призводить до появи точечних дефектів (в основному вакансій), які є рухомою силою радіаційно-стимульованої сегрегації.

14. Встановлено, що поверхнева сегрегація у сплавах Fe-Ni та Co-Ni обумовлюється взаємодією п'яти її механізмів: термостимульо-

ваними змінами атомної, магнітної та електронної структур, релаксацією сил міжатомної взаємодії і особливостями дефектоутворення.

15. Збагачення поверхневих шарів сплавів $FeNi_3$ атомами Fe, а Co-Ni - атомами кобальту призводить в обох випадках до зміни роботи виходу, типу магнітного зв'язку (у першому випадку) та реконструкційному фазовому переходу типу ІІК---ІІУ (у другому випадку).

Основні положення, представлені до захисту.

1. Сили міжатомної взаємодії у приповерхневій зоні монокристалів мають значну релаксацію і анізотропію, які для ангармонічної компоненти локалізовані у верхніх 2-3 атомних шарах і завжди в декілька раз перевершують зміни гармонічної компоненти, які спостерігаються у 4-5 шарах.

2. Атомне упорядочення поверхніх шарів сплавів $FeNi_3$ характеризується кінетикою, яка значно відрізняється від об'ємної, призводить до формування осцилюючого концентраційного профілю та немонотонної температурної залежності поверхневої сегрегації. Розупорядочення починається з верхнього атомного шару при температурі завжди нижче ніж в об'ємі і протікає по типу фазового переходу II-го роду.

3. Магнітне упорядкування поверхневих шарів сплавів системи Fe-Ni і Co-Ni обумовлює появу магнітного вкладу в сили міжатомної взаємодії, розмір якої залежить від змісту нікелю, а також призводить до ряду аномалій у процесах відбивання повільних електронів і теплового розширення верхніх шарів.

4. Процеси поверхневої сегрегації у сплавах Fe-Ni і Co-Ni визначаються взаємодією п'яти її механізмів: термостимульованими змінами атомної, магнітної і електронної структур, релаксацією сил міжатомної взаємодії і особливостями дефектоутворення.

У дисертації сформульовані та обґрунтовані научні положення, висновки, сукупність яких можна кваліфікувати, як нове перспективне напрямління в області фізики твердого тіла: термо- і радіаційно-стимульовані процеси в поверхневих шарах металів та сплавів.

Достовірність результатів забезпечується проведенням експериментів на атомно-чистих гранях монокристалів в умовах надвисокого вакууму з використанням методик, які виключають можливість помилки у вимірах.

Научна та практична цінність роботи. Розроблені основи комплексного неруйнівного пошарового аналізу, заснованого на зондуванні поверхні повільними електронами з послідовним відновленням пошарової інформації шляхом математичної обробки спектроскопічних даних.

Комплексо методів дозволяє отримати інформацію про розподіл складу, атомну структуру і динамічних характеристиках поверхневих шарів з монотонним вирішенням, що само по собі має велику научну та практичну цінність.

Використовуючи розроблені методи, у роботі проведено ряд модельних досліджень основних явищ, характерних для поверхні металів і сплавів (термо- і радіаційно-стимульована сегрегація, атомне і магнітне впорядкування, пошарове розподілення динамічних характеристик і т.п.). Результати цих досліджень можуть бути використані для пояснення цілого ряду ефектів, які спостерігаються при вирішенні як чисто практичних задач, так і фундаментальних проблем в області фізики, хімії поверхні твердих тіл.

Апробація результатів роботи. Основні результати дисертаційної роботи були докладані та обговорені на Всесоюзній нараді-семинарі "Діагностика поверхні іонними пучками" (м.Донецьк, 1980) Всесоюзній научно-технічній конференції "Нові фізичні принципи в аналітичному приладобудуванні" (м.Київ, 1980), III Всесоюзній конференції по локальним рентгеноскопічним дослідженням та їх приміненню (м.Черноголовка, 1982), V Всесоюзнім симпозиумі по ФЕМ, ВМЕЕ і ВЕЕЕ (м.Рязань, 1983), VIII Всесоюзна конференція "Впорядкування атомів та його вплив на властивості сплавів" (м.Свердловськ, 1983), Всесоюзному симпозиумі по фізиці поверхні твердих тіл (м.Київ, 1983), Всесоюзній научно-технічній конференції "Методи локального аналізу та їх метрологічне забезпечення" (м.Свердловськ, 1984), XIX Всесоюзній конференції по емісійній електроніці (м.Ташкент, 1984), УІ Всесоюзній конференції "Взаємодія атомних часток з твердим тілом" (м.Мінск, 1984), Всесоюзній нараді-семинарі "Діагностика поверхні іонними пучками" (м.Запоріжжя, 1983; м.Ужгород, 1985), УІІ Республіканському семінарі по фізиці і технології тонких плівок (м.Івано-Франківськ, 1985), ХІІІ Всесоюзна конференція по фізиці магнітних явищ (м.Донецьк, 1985), Всесоюзній школі по фізиці поверхні (Карпати, 1986), Всесоюзному научному семінарі "Взаємодія іонних пучків з

атомами і поверхнею твердого тіла" (м.Ленінград, 1986), УІ Всесоюзній нараді по радіаційним дефектам в металах (м.Алма-Ата, 1986), УІ Всесоюзнім симпозиумі по ФЕЕ, ВІЕЕ и ВЕЕЕ (м.Рязань, 1986), Всесоюзній конференції "Діагностика поверхні" (м.Каунас, 1986), Всесоюзній конференції "Фізичні методи дослідження поверхні і діагностика матеріалів і елементів обчислювальної техніки" (м.Кишинів, 1986), Всесоюзнім научно-технічним семінарі "Взаємодія іонних пучків з атомами і поверхнею твердого тіла" (м.Новгород, 1986), ХХ Всесоюзній конференції по емісійній електроніці (м.Київ, 1987), УІІ науко-технічній нараді "Сучасні методи фізико-хімічного аналізу нових матеріалів для мікроелектроніки на основі металічних систем і тугоплавких з'єднань" (м.Одеса, 1987), ІІ Всесоюзній нараді "Фізико-хімія взаємодії іонного і фотонного випромінювання з поверхнею твердих тіл" (м.Москва, 1987), 1X Nigung Hochvacuum, Grenzfluchen (Dunne Schichten (Dresden, 1988), УІІ Всесоюзній конференції по зросту кристалів (м.Москва, 1988), Всесоюзній конференції "Поверхня-89" (м.Чорноголовка, 1989), УІІІ Всесоюзній конференції по зросту кристалів (м.Харків, 1990), ХХІ Всесоюзній конференції по емісійній електроніці (м.Ленінград, 1991), 5-th International Conference On Electron Spectroscopy (ICE S-5, Kiev, 1993), а також на наукових семінарах ІМФ АН України.

Публікації. Зміст дисертації опубліковано у 50 статтях [1-50], дві з котрих [44, 50] - обзорні.

Структура дисертації. Дисертація складається з вводу, шести глав, які включають 27 параграфів, і заключення, в якому сформульовані основні результати настоящей дисертаційної роботи.

Загальний об'єм дисертації 427 стор. (з них 298 стор. тексту), 136 малюнків, 497 найменувань цитуємої літератури.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У ВВОДІ обґрунтована актуальність дисертаційної роботи, сформульовані її мета, основні положення, представлені до захисту, наукова і практична значимість отриманих результатів, з яких виділені найбільш значимі.

Глава I. Термо- і радіаційно-стимульовані процеси в поверхневих шарах бінарних сплавів (огляд літератури).

В § 1.1 викладаються фізичні основи пошарового аналізу фізико-хімічних властивостей поверхневих шарів. Вводиться поняття руйнівних та неруйнівних методів і робиться висновок про те, що коректні відомості про становище кількох верхніх атомних шарів можливо отримати тільки використовуючи методи неруйнівного пошарового аналізу (НПА). Далі, аналізуючи можливості проведення подібних вимірів, робиться висновок, що найбільш придатними для цієї мети є методи, які ґрунтуються на зондуванні досліджуваної поверхні повільними електронами і дозволяючими варіювати їх довжину вільного пробігу шляхом змінення енергії: ДПЕ - для проведення НПА атомної структури і динамічних характеристик та іонізаційна спектроскопія (ІС) - для проведення НПА елементного складу.

На основі матеріалу, викладеного у данному параграфі, робиться висновок, що для проведення НПА необхідно зробити дві послідовні операції, отримати серії експериментальних результатів, які характеризують інтегральну поверхневу зону, та відновлення з цих результатів пошарової інформації шляхом їх математичної обробки.

Наступний § 1.2 присвячений дослідженню динамічних характеристик поверхні сплавів. Особлива увага в ньому приділяється питанню розсіяння повільних електронів на теплових коливаннях атомів кристалеві гратки. Подаються результати теоретичних розрахунків та експериментальних досліджень динамічних властивостей поверхні, які дозволяють зробити висновок, що сили міжатомної взаємодії в поверхневих шарах значно відрізняються від об'ємних, що обумовлює різницю відповідних динамічних характеристик, визначених ними.

Аналіз експериментальних праць показав відсутність як резуль-

татів, так і методів НПА динамічних характеристик поверхні металів і сплавів.

Описанню вселяких структурних дефектів поверхні металів і сплавів присвячений § 1.3. Показано, що для їх вивчення найбільш чутливим є метод ДПЕ. Приводяться результати дослідження процесів релаксації і реконструкції поверхні чистих металів та деяких сплавів. Не дивлячись на велику кількість результатів по дослідженню структурних дефектів на поверхні чистих металів, подібних даних для сплавів дуже мало.

У § 1.4 досліджені процеси сегрегації в поверхневих шарах бінарних сплавів. Приведено короткий огляд наявних теорій поверхневої сегрегації, з якого випливає, що найкращими є багатшарові моделі, які враховують кілька можливих механізмів сегрегації. Далі приводяться результати експериментальних досліджень процесів термостимульованої сегрегації та пошарових ефектів у бінарних сплавах. Основна увага приділяється сплавам на основі Ni, у яких, як правило, сегрегація іде в сторону збіднення поверхні його атомами. Розглядаються такі ефекти радіаційно-стимульованої сегрегації, які виникають під дією низькоенергетичного іонного облучення. На основі матеріалу, викладеного у даному параграфі, робиться висновок, що збагачення поверхні одним з компонентів треба роздивляти як результат взаємодії всіх дійових у даному конкретному сплаві сил, які стимулюють сегрегацію та часто мають протилежну направленість. Тільки облік усіх термодинамічних взаємодій, вплив структурних та магнітних фазових переходів, змін електронної структури і фотонного спектру при переході від самих поверхневих атомних шарів до глибоких дозволяють дати найповніше описання спостережуваним ефектам.

Питанням протікання фазових переходів в поверхневих шарах бінарних сплавів присвячено § 1.5. Особлива увага приділяється описанню двох типів упорядкування - магнітному та атомному. Показано, що вони описуються, використовувачи один и той же підхід. Приводиться короткий огляд наявних теорій, які описують дані явища.

Особлива увага приділяється аналізу експериментальних результатів. Робиться висновок, що особливості взаємодії атомів, підвищення концентрація структурних дефектів, ефекти сегрегації і релакса-

ції, які властиві поверхневим шарам, приводять до відміни не тільки температури, а також і кінетики їх атомного і магнітного впорядкування в порівнянні з об'ємом. Для коректного описання цих фазових переходів необхідно враховувати, що крім зміни ступеню структурного і магнітного порядку, варіювання температури сплаву призводить до зміни його електронної структури, концентрації дефектів, міжшарової відстані і складу поверхні. Всі ці фактори безпосередньо зв'язані з енергіями взаємодії атомів, і, отже, повинні впливати на процеси атомного і магнітного впорядкування. Слід також відмитити, що вищевказані фактори залежать не тільки від температури, а й змінюються по мірі віддалення від поверхні вглиб зразку.

Глава II. Експериментальні прилади і методи пошарового аналізу фізико-хімічних характеристик поверхні.

Ця глава присвячена описанню надвисоковакуумних спектрометрів та оригінальних методик, розроблених для досягнення мети нашої роботи.

В § 2.1 описана оригінальна надвисоковакуумна двухамерна комбінована установка, яка призначена для проведення пошарового аналізу фізико-хімічних характеристик поверхні металів та сплавів.

Перша камера являє собою електронграф повільних електронів, призначений для проведення НПА атомної структури і динамічних характеристик поверхневих шарів. У ній змонтовані квазисферичний чотирьохсітчастий енергоаналізатор, два електронних джерела з нормальним та нахилним падінням пучка, джерело іонів, монопольний масо-спектрометр, манометричний преобразувач та смотрове вікно для догляду електроннограми ДПЕ. Досліджуваний зразок, змонтований на кріпленні, встановлюється з допомогою шльозового пристрою на шток маніпулятора, який дозволяє рухати його по координатам X, Y, і Z у межах $\pm 12 \pm 0,1$ мм і обертати вздовж осі Z на 360° , а вздовж осі X - на 100° . Геометрія камери дозволяє проводити виміри безпосередньо у ході впливу на зразок (іоне бомбардування, термічний нагрів та віджиг). Для отримання кількісних результатів на смотрове вікно камери вмонтовується фотометруючий пристрій.

Друга камера являє собою електронний спектрометр для проведення НПА елементного складу поверхні сплавів. Її геометрія, а також використання джерела іонів дозволяє виконувати і руйнівний пошаровий

аналіз складу, використовувачи іоне травління. Спектрометр устаткований циліндричним енергоаналізатором 09 ІОС-3 з стандартною системою радіоелектронного забезпечення. Крім електронного джерела з нормальним падінням пучка електронів, встановленої всередині енергоаналізатора, в камері встановлено спеціальне джерело електронів, яке розташовано під кутом 72° до вісі енергоаналізатора. Струм його пучка 1-50 мкА, діаметр 100-300 мкм, діапазон енергій 100-3000 еВ. Це джерело використовується для збудження іонізаційних спектрів Пристрої установки, кріплення зразку, а також вплив на нього і контроль вакуумних умов при проведенні експерименту, аналогічні з першою камерою.

Крім двох вимірвальних камер установка складається з систем безмасляної відкачки, напуску газу і підготовки досліджуваного зразку.

Методика фотометрирування рефлексів ДПЕ викладена § 2.2. На основі аналізу літературних даних була розроблена конструкція фотометра, яка дозволяє вимірювати інтегральну інтенсивність дифракційних максимумів, реєструвати просторові профілі і енергетичні розподілення інтенсивності, а також отримати квазірельєфні зображення дифракційних картин з допомогою міні-ЕОМ.

У § 2.3 розглянуто радіоелектронне забезпечення електронографа ДПЕ, яке полягає в приміненні ряду оригінальних модуляційних методик, розширюючих можливості традиційного методу і збільшуючих точність та чутливість вимірювань. Великий ряд експериментальних труднощів, полягаючих у засвітленні вимірвального тракту фотометру випромінюванням від катодів іонних та електронних джерел, розігрітого зразку і його держака, порушення дифракційних вимог через термічне розширення кристалової ґратки або її деформації іонами пучками, некоректний облік фону під рефлексом, втрати важливої інформації при побудові енергетичних профілей інтенсивності рефлексів по точкам і т.п., різко зменшив діапазон вимірювань, а деякі дослідження зробив і зовсім неможливими.

Суть пред'явленого комплексу методик полягає в побудові тим чи іншим методом перемінного корисного сигналу на фіксованій частоті модуляції та примінення радіоелектронних методів (вибірне підсилення, синхронне детектування, фазовий аналіз і т.п.) для його підси-

лення та обробки. Серед данного комплексу треба виділити методу автоматичної підстройки енергії первинних електронів на максимум інтенсивності дифракційних рефлексів та автоматичної реєстрації енергетичних спектрів.

У першому випадку методика заснована на модуляції енергії первинного пучка електронів. Крім значного збільшення точності вимірювань вона дозволяє реалізувати метод пошарової поверхневої діла-тометрії шляхом змінення розміру енергетичного зміщення рефлексу. Чутливість цього методу дозволяє реєструвати зміни постійної ґратки на 0,05 %.

У другому випадку модуляція інтенсивності дифракційного рефлексу здійснюється шляхом сканування вхідної діафрагми вимірвального тракту фотометру уздовж зображення досліджуваного рефлексу. Даний метод дозволяє виключити експериментальні помилки при реєстрації енергетичних спектрів шляхом автопідстройки фотометру на максимум інтенсивності.

Використання цих методик дозволило отримати принципово нові результати, які будуть розглянуті далі.

Описанню методики коректного обліку фону під рефлексом присвячено § 2.4. Її суть заключається в дослідженні форми просторового розподілення інтенсивності дифракційного рефлексу при різних температурах. Встановлено, що фон під рефлексом має дифракційну природу і обумовлений взаємодією первинних електронів з фононами. Його коректний облік, крім збільшення точності вимірів, вперше експериментально показав, що просторове розподілення самого дифракційного рефлексу (без фону) завжди має симетричну форму, описується розподіленням Лоренца і його півширина не залежить від температури.

У § 2.5 описані методики компенсації фонового нахилу і визначення складу поверхні. Розробка першої методики зв'язана з тим, що низькоенергетичні $M_{2,3}VV$ Оже-спектри компонентів досліджуваних сплавів розміщуються в області фонового нахилу функції розподілення вторинних електронів по енергіям, що зменшує чутливість і розриває здібність вимірів. Суть представленого методу полягає в реєстрації сумарного сигналу першої та другої похідної кривої струму затримки. Так як у даному енергетичному діапазоні ці два сигнали мають протилежне направлення фонового нахилу, то підбираючи співвідношення їх амплітуд, можливо скомпенсувати його в необхіднім ін-

тервалі енергій.

Розрахунок концентрації компонентів досліджуваних сплавів робився методами внутрішнього еталування та еталонних зразків.

Зразки дослідження, а також їх підготовка до експерименту описані в § 2.6. Приведено описання об'ємних властивостей сплавів Fe - Ni і Co-Ni на основі аналізу їх фазових діаграм, в також викладені оригінальні методики очистки їх поверхні від забруднення, контролю їх чистоти, а також критерії придатності досліджуваної поверхні до проведення вимірів.

Глава III. Теплові коливання і фазові перетворення в поверхневих шарах 3-d металів.

Глава присвячена вивченню термостимульованих процесів, які протікають в поверхневих шарах чистих металів Fe, Ni і Co, які є компонентами досліджуваних у роботі сплавів. Крім великої самостійної зацікавленості, ці досліді мають також і модельний характер. Відсутність процесів термостимульованої сегрегації на атомно-чистих гранях металів значно зпростує інтерпретацію одержаних результатів, що, в свою чергу, є передумовою до вивчення властивостей поверхні сплавів.

У § 3.1 досліджені динамічні характеристики поверхневих шарів монокристалів Fe (100) і Ni (100) і (111). Запропоновані оригінальні методи відновлення пошарового розподілення ефективної температури Дебая $e_p^{e\Phi}$ і середньоквадратичних зміщень атомів - СКЗ $\langle u^2 \rangle^{1/2}$ параметрів, які визначаються гармонічними компонентами сил міжатомної взаємодії (§ 3.1.1), а також коефіцієнта термічного розширення $\alpha^{e\Phi}$, обумовленого ангармонічними складовими цих сил (§ 3.1.4).

Описана також методика, дозволяюча одержати відомості про поведінку складових теплових коливань поверхневих атомів (§ 3.1.3). Представлені методики дозволили виявити сильну локалізацію ефектів приповерхневої релаксації сил міжатомної взаємодії на глибині 1-3 атомних шарів. Зміни ангармонічної компоненти для кожного конкретного шару поверхневої області завжди більші, ніж гармонічної, а амплітуда коливань в перпендикулярному напрямі до поверхні завжди більша, ніж у паралельному.

Дослідженню феромагнітних аномалій в поверхневих шарах 3-d металів присвячено § 3.2. Використання можливостей модуляційних мето-

дик, а також відновлення пошарової інформації дозволило виявити ряд ефектів, пов'язаних з процесами магнітного впорядкування поверхневих шарів. Так в області точки Кюри T_C має місце стрибкоподібне збільшення інтенсивності епруговідбитих електронів, розмір цього ефекту зменшується по мірі збільшення глибини проникання електронів у феромагнетик. Дане явище пояснюється у рамках теорії фазових перетворень Ландау переважанням розсіяння електронів на магнітній підсистемі над розсіянням на теплових коливаннях в області T_C .

Виявлено аналомальне збільшення коефіцієнту термічного розширення та зміна ходу його температурної залежності. Крім стрибкоподібного збільшення значення α_1 в області $T_C \sim$ в 10 разів, спостерігається участок з "негативним" значенням цього коефіцієнту для першого атомного шару Ni (100). Цей ефект є характерним тільки для перших двох атомних шарів і пояснюється магнітострикційними процесами і можливим різним значенням T_C для поверхні та об'єму.

Встановлено також, що магнітне впорядкування не впливає на динамічні характеристики монокристалів Ni, в той час, як у випадку Fe цей вплив виявляється значним.

Зміненню параметрів електронної структури при термічній розширенні поверхневої ґратки присвячений § 3.3. Ці дослідження зосновані на тісному взаємозв'язку міжплощинної відстані в d-металах і шириною d-зони. До зміни локального енергетичного розподілення електронів в поверхневих шарах найбільш чутливі оже-переходи з участю валентних електронів. Тому в приведеній роботі реєструвалася температурна залежність відношення реак-to-реак інтенсивностей оже-пиків $M_{2,3}VV$ і $L_{3}VV$ для Ni та Co. Встановлено, що у випадку Ni це змінення найбільш ярко виявлено у температурнім діапазоні від 480 до 820 K і обумовлено значною різницею температурних залежностей в області T_C коефіцієнтів теплового розширення самих поверхневих та більш глибоких шарів. У випадку ж Co змінення цього відношення проходить при температурах від 570 до 820 K і обумовлені тим, що збільшення міжатомної відстані в приповерхневій області товщиною $\sim 5 \text{ \AA}$ спостерігається при більш низькій температурі ($T < 570 \text{ K}$), в зрівнянні з областю $\approx 15 \text{ \AA}$ ($T = 740 \text{ K}$). Це дозволяє припустити, що поліморфне перетворення ГПУ \rightarrow ГЦК, призводячі до цього ефекту, в самих верхніх шарах кобальту, проходить при більш низькій температурі, чім в об'ємі.

Глава IV. Термостимульована сегрегація в поверхневих шарах сплавів на основі Ni.

В § 4.1 приведені результати дослідження температурних залежностей поверхневої сегрегації в сплавах Fe-Ni і Co-Ni. Дослідження проводились методом ЕОС в температурному інтервалі $200 \leq T \leq 1200$ К. Регіструвались низькоенергетичні $M_{2,3}VV$ оже-переходи Fe (47 еВ), Co (53 еВ) і Ni (61 еВ) та високоенергетичні $L_{3}M_{4,5}M_{4,5}$ оже-переходи Fe (703 еВ), Co (656 еВ) і Ni (848 еВ). Встановлено, що термостимульована сегрегація у сплавах Fe-Ni і Co-Ni іде в напрямлі об'єднання поверхневих шарів атомами Ni. Виключення представляє сплав Fe_3Ni , який володіє термостабільним складом поверхні і виявлятим лише невелике ее збагачення атомами Ni в зоні T_G . Для сплавів $FeNi_3$ температурна залежність складу поверхні має немонотоний характер, причому критичні точки на цій залежності совпали зі значенням температур атомного і магнітного впорядкування даного сплаву. Для всіх інших досліджуваних сплавів спостерігається монотона температурна залежність складу поверхні. Для сплавів $Co_{50}Ni_{50}$ і $Co_{65}Ni_{65}$ відкрито ефект закалки складу поверхні. Його суть полягає у тому, що після ізотермічного відпалу при $T = 1200$ К, в залежності від швидкості охолодження, концентрація кобальту або поверталася до ісходного становища, або зберегала своє крайове значення, відповідне $T = 1200$ К. Результати параграфу свідчать про нерозривний зв'язок ефектів сегрегації з фазовими переходами, протікаючими в даних системах.

У § 4.2 описаний оригінальний метод встановлення пошарової інформації про розподілення складу в поверхневій області сплавів по даним ІО та ЕОС. Суть цього методу полягає в проведенні двох послідовних операцій: отримання масиву експериментальних даних, які отримані при різних оприділяючих значеннях глибини зондування і послідовної їх математичної обробки. Показано, що іонізаційна спектроскопія є найбільш підходящим методом для проведення НПА, в наслідку можливості варіювання глибини аналізованого поверхневого шару за рахунок змінення енергії зондуючих електронів. Однак, до настоящей роботи, відомостей у літературі про використання ІО для проведення НПА не було. Збільшення ефективної глибини аналізу при збільшенні енергії електронів призводить до того, що вклад більш

глибоколежачих зон концентраційного профілю в інтенсивність реєстрованого сигналу зростає. Цей ефект і дає можливість провести операцію пошарового відновлення профілей концентрацій елементів, використовуючи для цього енергетичні залежності інтенсивності інізаційних ліній. Присутність профілю концентрацій зводиться до рішення системи нелінійних рівнянь, в лівій частині котрих знаходяться шукані значення концентрації, які відповідають кожному атомному шару, значення імовірності отримання інформації від цього шару при даній значенні енергії, ряд факторів, пов'язаних з умовами проведення експерименту. В правій частині знаходяться значення концентрації, зареєстровані експериментально, при фіксованім значенні енергії зондуєчих електронів. Вирішення даної проблеми зв'язано, однак, з відповідними труднощами. Від того, що виміри та обчислення проводяться з кінцевою точністю, не можна визначити, являється система вродженою або погаго обумовленою; ми маємо справу з некоретно поставленою задачею. У даному параграфі докладно описані методи вирішення подібних задач - регуляризації і проєкції сполучених градієнтів. Для перевірки вірності відновлення профілей концентрації з допомогою даних методів, дослідженню впливу на результати випадкових помилок при вимірах, проведено ряд модельних розрахунків.

Що ж до проведення НПА методом EOC, слідує відмітити, що його можливості в зрівнянні з IO набагато нижчі. В цьому випадку варіювання по глибині можливо проводити, реєструючи оже-переходи, що дозволяє отримати декілька крапок по шкалі глибини.

У § 4.3 використовуючи вищеописані методи були досліджені температурні залежності пошарового розподілення компонентів сплавів Fe-Ni і Co-Ni. Основною особливістю отриманих профілей концентрації є різниця у їх формі. Так, для сплавів FeNi₃ характерно осцилюючий характер, а для усіх сплавів Co-Ni - монотонне пошарове вимірювання концентрації. У першому випадку амплітуда спостерігуваних пошарових осциляцій немонотонно залежить від температури. У діапазоні $300 \leq T \leq 600$ K осциляції практично відсутні. Далі, у випадку збільшення температури амплітуда осциляцій зростає, досягаючи максимуму при $T \sim 720 - 770$ K. Подальше збільшення температури призводить до зниження амплітуди осциляцій.

У другому випадку (сплави Co-Ni) результати пошарового аналізу показують зрост концентрації кобальту при збільшенні температури, яка охоплює перші сім атомних шарів. Профіль концентрації при цьому має монотоний характер, змінюється з глибиною, приймаючи поначалу зростаючу залежність (поверхневі шари збагачені кобальтом в зрівнянні з об'ємом при кімнатній температурі), який переходить пізніше у спадаючу. Концентрація кобальту в першому шарі для сплавів $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ і $\text{Co}_{65}\text{Ni}_{35}$ при температурах $T \geq 700$ прагне до 100 %.

У даному параграфі проводиться порівняння отриманих експериментальних даних з результатами розрахунку, який виконано у рамках статично-термодинамічної теорії. Відмічена гарна кореляція цих результатів, що доводить про вплив процесів атомного впорядкування на форму концентраційного профілю.

Впливу поверхневої сегрегації на атомну структуру поверхні сплавів $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ присвячено § 4.4. Як випливає з результатів приведення у попередніх параграфах (§§ 4.1, 4.3), при $T \sim 700$ К поверхня цього сплаву покривається плівкою чистого кобальту. Цей ефект приводить до реконструкційного фазового переходу типу ГЦК \rightarrow ГПУ. Плівка кобальту, товщина котрої 1-2 моношара має острівний характер. На електроннограмах ДПЕ в цьому становищі спостерігається дві дифракційні картини, відповідні ГПУ структурі 3-х мірних кристалів кобальту і вихідної ГЦК-структури сплаву. Підвищення температури вище 720 К приводить до ГПУ \rightarrow ГЦК-переходом у 3-х мірних кристалах кобальту і, отже, до зникнення рефлексів, відповідних ГПУ-структурі. При цьому виникають нові рефлекси, відповідні ГЦК-структурі і збіжні в геометричній постановці рефлексів от сплаву.

У разі ж швидкого охолодження нагрітого вище 700 К сплаву поверхня остається покритою плівкою кобальту, який знаходиться при кімнатній температурі у ГПУ-фазі і тому на електроннограмах ДПЕ спостерігається дві картини, причому, відповідна ГПУ-фазі кобальту набагато інтенсивніша.

Кількісні виміри параметрів атомної структури поверхні даного сплаву, яка знаходиться як у ГПУ, так і у ГЦК-фазах, проведені з допомогою фотометрування, модуляційних методів і процедури відновлення пошарової інформації, показали, що даний ефект торкається перших двох атомних шарів сплаву. Для вихідного становища сплаву

було отримано значення міжплощинної відстані між першим та другим шарами $d_{1,2} = 1.75 \pm 0.05 \text{ \AA}$, що практично не відрізняється від значення для об'єму $d = 1.7629 \pm 0.001 \text{ \AA}$. Незначене стиснення поверхні $\Delta d_{1,2} \approx 0,7 \%$ свідчить про нерелаксоване становище вихідної поверхні. Для загартованої поверхні $d_{1,2} = 1,19 \pm 0,05 \text{ \AA}$, для Co ($d_{\text{Co}} = 1,25426 \pm 0,01 \text{ \AA}$). Це дозволяє зробити висновок про існування на поверхні шару Co з релаксацією ґратки $\Delta d_{1,2} = 4,8 \%$.

Глава V. Механізми поверхневої сегрегації.

Дослідженню розподілення силових констант в поверхневих шарах сплавів Fe-Ni і Co-Ni присвячений § 5.1. Це дослідження проводилось шляхом вивчення теплових коливань атомів з використанням можливостей методу ДПЕ і методик відновлення пошарової інформації. Було встановлено, що амплитуди СКЗ для першого атомного шару різняться у 1,5 - 3,5 рази в зрівнянні з об'ємними значеннями, причому, для граней, які мають найменшу ступінь атомної упаковки, ця різниця більша. Пошарова залежність усіх параметрів, які визначаються гармонічною складовою сил міжатомної взаємодії, має монотонний характер, а значення цих параметрів досягає об'ємного на рівні 3-5 атомного шару. Пошарові залежності параметрів, які визначаються ангармонічною компонентою сил міжатомної взаємодії, також мають монотонний вигляд. Виключення складають сплави FeNi_{31} і CoNi_{13} , орієнтовані вздовж грані (100). Визначена значна анізотропія теплових коливань, сконцентрована у перших трьох-п'яти атомних шарах і яка має велику орієнтаційну залежність. Амплітуда теплових коливань у перпендикулярній направленні поверхні завжди більша, ніж у паралельній.

Дослідження, проведені у даному параграфі, показують, що ангармонізм теплових коливань на поверхні грає значно більшу роль, як в об'ємі. Це дозволяє зробити висновок, що такі процеси, як розупорядочення і плавлення повинні починатися з поверхневих шарів.

Дослідженню протікання фазових переходів на поверхні присвячені наступні два параграфи. У § 5.2 досліджені процеси атомного впорядкування поверхневих шарів сплаву FeNi_{13} . Для вирішення цієї задачі було розроблено ряд оригінальних методик, завдяки яким вдалося знайти і досліджити цей ефект. Описання цих методик приведено у цьому ж параграфі. Близькість факторів атомного розсіяння Fe і Ni не дозволяє сформувати електроннограму ДПЕ достатньої інтенсивності

від упорядоченої структури, а також і виміряти інтенсивність додаткових рефлексів, як у випадку сплаву Cu_3Au .

У процесі багаточислених експериментів, пов'язаних з реєстрацією $I_{\text{hk}}(E_0)$ -спектрів для поверхні сплавів FeNi_3 були виявлені дифракційні особливості, які полягають в існуванні додаткових максимумів, розташованих між Бреґгівськими пиками. Використання методики диференціювання $I_{\text{hk}}(E_0)$ -спектрів дозволило не тільки значно збільшити чуйність вимірів, а також автоматично визначати фон під рефlekсами.

Дослідження температурної залежності виявлених додаткових рефлексів, а також проведення ряду експериментів по впорядкуванню поверхневих шарів сплаву FeNi_3 , дозволяли зв'язати прориду їх виникнення з процесами атомного впорядкування. У параграфі приведено вивід виразу, який враховує природу даних рефлексів і дозволяючих шляхом дослідження їх інтенсивності при різних значеннях температури сплаву отримати температурну залежність параметра дальнього структурного порядку $\eta(T)$. Проведення вимірів при різних значеннях E_0 дозволило оцінити змінення даного параметру по глибині. Однак, для проведення ННА параметру дальнього порядку, а також його температурної залежності була розроблена методика пошарового відновлення. Як і у попередніх випадках її суть зводилась до вирішення системи лінійних рівнянь, для побудови сталого приближення до вирішення котрої використався метод проєкцій спряжених градієнтів з врахуванням априорної інформації про монотонність рішення. При цьому використовувались температурні залежності інтенсивності додаткових рефлексів, зареєстрованих при десяти значеннях E_0 . Це дозволило відновити значення параметру η для перших восьми атомних шарів. Все це дозволило виявити ряд нових ефектів. Встановлено, що процес атомного розупорядчення починається з верхнього поверхневого моношару і по мірі підвищення температури зраку до значення $T_{\text{уп}} = 776\text{K}$ починає захоплювати все більш глибокі моношари аж до 5-го моношару. Для 6-го і більш глибоких шарів значення параметру дальнього порядку остається рівним об'ємному для усіх температур. Крім того, фазовий перехід порядок-безпорядок для верхніх двох моношарів протікає як фазовий перехід другого роду, а для 3-8 моношарів - як першого роду. Температури упорядження об'єму і поверхні збігається, однак, хід залежності $\eta_1(T)$ показує, що поверхня прагне розупорядо-

читися при $T_{\text{уп}}^{\text{ПОВ}} = 660 \text{ K}$, а вплив належності впорядкування в більш глибожачих шарах призводить до виникнення остаточного впорядкування. Відповідно зникає також і дискретна точка фазового переходу для поверхні, перехід "розмивається". Зрівняння пошарових температурних залежностей параметру η , які отримані експериментально з результатами розрахунку у рамках статистико-термодинамічної теорії також показує гарну кореляцію.

Дослідженню процесів магнітного впорядкування поверхневих шарів і його впливу на властивості поверхні сплавів Fe-Ni і Co-Ni присвячено § 5.3. Вивчення ефектів поверхневого магнетизму проводилося шляхом дослідження температурної залежності асиметрії розсіяння спин-поляризованих електронів. У випадку сплаву FeNi_3 дана крива має немонотонний характер, значення асиметрії розсіяння два рази приймає нульове значення при температурах $T_1^{\text{OO}} = 860 \text{ K}$ і $T = 1050 \text{ K}$. Для сплаву CoNi_3 асиметрія розсіяння зникає при температурі, яка відповідає об'ємному значенню температури Кюрі $T_0^{\text{OO}} = 890 \text{ K}$, причому дана залежність має монотонний характер. Виявлений ефект якісно пояснюється слідуючим. Наявність на поверхні FeNi_3 плівки заліза, яке має α -фазу у вказанім температурнім діапазоні, приводить до виникнення антиферромагнітного зв'язку між виникненою магнітною плівкою Fe і підложкою у вигляді зразку FeNi_3 . Це приводить до зміни знаку асиметрії розсіяння спин-поляризованих електронів, причому температурні діапазони цього ефекту і інтенсивної сегрегації Fe у цьому сплаві збігаються. Цей же ефект збагачення поверхні сплаву FeNi_3 атомами Fe приводить до збільшення значення T_0 для поверхневої області. Що ж до результатів, отриманих для сплаву CoNi_3 , то збагачення поверхні атомами Co не призводить до зміни типу її намагніченості, а, відповідно, і знаку асиметрії розсіяння.

Дослідження процесів теплового розширення поверхневих шарів сплавів Fe-Ni і Co-Ni дозволило встановити, що знак і розмір релаксації міжплощинних відстаней залежать не тільки від їх складу, але й від орієнтації кристалу. В усіх випадках температурної залежності коефіцієнту термічного розширення для першого-другого атомного шару $\alpha_{1,2}^{\text{I,II}}(T)$ можливо умовно розбити на три ділянки: до та після T_0 розмір $\alpha_{1,2}^{\text{I,II}}$ слабо залежать від температури, в зоні T_0 спостерігається аномальне змінення розміру $\alpha_{1,2}^{\text{I,II}}$, яке має для кожного зразку

свою характерну форму. Так для грані (100) Ni характерно не тільки дуже сильне, на три порядки розміру, збільшення α_1 в зоні T_C , але й належність зони "негативного" теплового розширення зразу ж після T_C . На відзнаку від чистого Ni, його сплави з залізом та кобальтом - $FeNi_3$ і $CoNi_3$ - характеризуються наявністю зони тільки в "негативним" тепловим розширенням в зоні T_C , тоді, як для сплаву $CoNi_3$ (100) максимальний розмір цього ефекту у 2 рази більше. Що ж до сплаву Fe_3Ni , то з огляду, що склад його поверхні ближче до інварного, він характеризується дуже малим значенням $\alpha_1^{1,2}$ та слабю його температурно залежність. Для сплавів $Co_{50}Ni_{50}$ (100) і $Co_{35}Ni_{35}$ (100) форма залежності $\alpha_1^{1,2}(T)$ ідентична даним кривій для $CoNi_3$ (100). Визначені ефекти роз'яснюються так. Збільшення температури зразку призводить до змінення розміру гармонічної і ангармонічної складової сил міжатомної взаємодії, що в свою чергу обумовлює ефект теплового розширення. У випадку феромагнетиків, у зоні T_C , з'являються додаткові магнітострикційні сили, які різко змінюють відстань між атомами. Розміри констант магнітострикції, визначаючих цей ефект, сильно залежать від орієнтації і складу зразка. Порівняння цих залежностей з експериментальними результатами, які отримали у даній роботі, дозволяє однозначно зв'язати ефекти аномальної зміни коефіцієнту α з магнітострикційними процесами.

Як і у випадках чистих металів, на кривих $I_{00}(T)$ було виявлено немонотонне збільшення інтенсивності у зоні T_C . Максимум цієї немонотонності розділяв пряму Дебая-Валлера на дві ділянки, що в свою чергу дозволяло визначити значення магнітного вкладу в гармонічну складову сил міжатомної взаємодії. Було виявлено, що залежність розміру цього вкладу від концентрації Ni у сплавах Co-Ni і Fe-Ni збільшується лінійно при збільшенні концентрації Ni. Виявлено також, що ефекти атомного упорядкування поверхні сплавів $FeNi_3$ збільшує значення θ^{eF} приблизно на 18 К.

У § 5.4 розглянуті термостимульовані змінення електронної структури сплавів. Показано, що дані зміни в сплавах на основі Ni можуть проходити у результаті трьох причин. У першому випадку термостимульовані $S \rightarrow d$ переходи збільшують концентрації колективізованих електронів, що в свою чергу призводить до зменшення радіусу іону нікелю. У другому - змінення міжатомної відстані, яке проходить з

температурою у даних сплавів, змінює ширину валентної зони. Особливо цей ефект видно у зоні T_c . І у третьому випадку збагачення поверхні сплавів, яке проходить за рахунок процесів термостимульованої сегрегації, викликає значне зміння її роботи виходу.

Для інтерпретації ефектів поверхневої сегрегації у § 5.5 запропонована феноменологічна модель, яка базується на порівнянні результатів дослідження цього процесу і причин його викликових. В основу моделі покладено допущення, що ефект поверхневої сегрегації є результатом взаємодії ряду механізмів. Температурний діапазон дослідження ефектів поверхневої сегрегації можна умовно розділити на три ділянки. У вихідному становищі, а також у діапазоні температур $200 \leq T \leq 500$ К склад поверхні досліджуваних сплавів мало відрізняється від об'ємного. Дані значення температури є недостатніми для реалізації термостимульованих процесів.

Дослідження температурних залежностей параметру дальнього структурного порядку, асиметрії розсіяння, коефіцієнтів термічного розширення, електронної структури і т.д. показує стабільність цих параметрів в указанім діапазоні.

Подальше підвищення температури викликає різку зміну як складу, так і вищевказаних параметрів, причому, критичні точки на цій залежності знаходяться в області температур фазових переходів. Так у випадку $FeNi_3$ максимум концентрації Fe збігається з температурою атомного впорядкування цього сплаву, а для $FeNi_3$ - магнітного впорядкування. Зростання кількості колективізованих валентних електронів, яке проходить у діапазоні температур $500 \leq T \leq 1200$ К, призводить до зменшення радіусу іону Ni, і, як наслідок, збіднення ним поверхні. Цей механізм є основним для сплавів Co-Ni. Змінення ширини валентної зони, яке проходить у діапазоні температур фазових перетворень, також є одним із механізмів сегрегації.

Вище означеної температури (звичайно T_c) склад поверхні сплавів стабілізується. Це свідчить про суперпозиції усіх діючих у даних системах механізмів і про їх взаємну компенсацію. Так, сегрегація атомів Ni вища T_c у сплавах Fe-Ni і Co-Ni, обумовлена збільшенням енергії поверхнього натягнення, компенсується термостимульованими змінами радіусу іону Ni за рахунок S --- d переходів.

З другого боку поверхня сегрегація у сплавах Fe-Ni і Co-Ni призводить до змінення її атомної структури. Так у сплавах $Co_{50}Ni_{50}$

і $\text{Co}_{65}\text{Ni}_{35}$ проходить поліморфне перетворення γ — α фази у поверхневих шарах, яке викликане їх збагаченням кобальтом. У випадку сплавів FeNi_3 збагачення поверхні атомами Fe призводить до виникнення α -фази, кількість якої немонотоним способом залежить від температури і визиває зміни типу магнетизму поверхні. Дані ефекти мінімізують вільну енергію сплавів, що у свою чергу пояснює їх виникнення і стабільність.

Слід також відмітити, що зниження концентрації Ni у сплавах Fe-Ni і Co-Ni у наслідок термостимульованої сегрегації призводить до значного зростання магнітного вкладу у сили міжатомної взаємодії, що в свою чергу може впливати на процеси сегрегації.

Крім вищеописаних механізмів, однією з причин, викликаючих термостимульоване змінення складу поверхні сплавів, може бути відхилення структурних дефектів, які виникли при орієнтації та підготовці зразку до дослідження.

Усе вищесказане дозволяє зробити висновок, що ефекти поверхневої сегрегації сконцентровані у перших трьох-шести атомних шарах сплавів Fe-Ni і Co-Ni і обумовлені суперпозицією п'яти термостимульованих механізмів. До них відносяться пошарові змінення атомної, магнітної та електронної структур, розподілення сил міжатомної взаємодії та їх складових, а також щільності і типу структурних дефектів.

Глава IV. Радіаційно-стимульовані процеси у поверхневих шарах. Дана глава присвячена дослідженню впливу низькоенергетичного іонного опромінювання на структуру і склад сплавів Fe-Ni і Co-Ni. Крім великої самостійної зацікавленості цей матеріал нерозривно зв'язаний з результатами попередньої глави. Моделювання процесів дефектоутворення на поверхні дозволяє встановити однозначну взаємодію між зміненнями щільності і типу структурних дефектів і складу поверхні, т.ч. систематично досліджувати один із запропонованих механізмів сегрегації.

Дослідженню статистичних дефектів атомної структури поверхневих шарів, які генеруються низькоенергетичним іонним опроміненням, присвячений § 6.1. Для цього були використані можливості методу ДМЕ, доповненого оригінальними методиками. Опромінення проводилося іонами Ar^{+v} щільністю току 3 мкА/см^2 і енергіями $100 \leq E_1 \leq 1200 \text{ еВ}$. Спочатку дослідження були проведені на поверхні Ni (100) і (111).

Відсутність процесів радіаційно-стимульованої сегрегації значно спрощує інтерпретацію результатів і дозволяє використати їх в якості модельних. Було встановлено, що при дозах опромінення $D < 5 \cdot 10^{15}$ іон/см² низькоенергетичне іоне опромінення призводить до генерації тільки точечних дефектів в приповерхневій області. Збільшення дози опромінення призводить до створення на поверхні атомних ступенів. При дозах насичення $\sim 10^{16}$ іон/см на поверхні встановлюється стаціонарна щільність атомних ступенів з середнім значенням терас $\sim 8-12$ міжатомних відстаней. Робиться висновок про високу рухомість атомів Ni у самих поверхневих атомних шарах, завдяки чому безпосередньо у ході розпилення проходить деякий відпал структурних недосконалоостей, у першу чергу - ступенів.

Для обох граней Ni була определена середня площа руйнувань, яка приходить на один падаючий іон - \bar{a} . Було встановлено, що залежність $\bar{a}(E_1)$ має монотоний хід, \bar{a} лежить у зоні $\sim I \leq \bar{a} \leq 10 \text{ \AA}$ в залежності від E_1 . В області енергій $0,8 \leq E_1 \leq 1,2$ кеВ спостерігається дуже слабка залежність $\bar{a}(E_1)$, що може пояснюватися збільшенням глибини залягання дефектів з ростом E_1 .

Аналогічна тенденція спостерігається і для усіх досліджуваних у даній роботі сплавів. Було також виявлено, що грані з більш високою щільністю упаковки атомів руйнуються слабш, т.ч. $\bar{a}(110) > \bar{a}(100) > \bar{a}(111)$ (для сплавів в ГЦК-решіткою).

Проведення ділатометричного дослідження з моношаровим розрішенням дозволило виявити ряд ефектів на поверхні Ni і сплавів на його основі. Так пошарова залежність відносно зміни межплощинної відстані, яка була прийнята за ступінь дефектності, мала немонотонний хід у діапазоні енергій бомбардуючих іонів $100 \leq E_1 \leq 1000$ еВ.

Було виявлено деяке здавлювання ґратки у напрямлінні нормалі до поверхні. Лише для верхнього шару відмічалось деяке розширення ґратки. Цей факт дозволяє заключити, що під дією іонного облучення в приповерхневій області генеруються точечні дефекти різних типів: вакансії - за рахунок розпилення приповерхневих атомів, впроваджені атоми аргону і близькі фенкелівські пари - за рахунок зміщення атомів в вузли ґратки у міжвузля. Вакансії переважають у самих верхніх шарах поверхні, яка служить для них стіком, глибина розположення впроваджених атомів Ag^+ залежить від $E_{и}$. Додаткові експерименти по дослідженню пошарового розподілення атомів Ag підтвердили це

допущення.

Взагалі картини структурних змін, які проходять на поверхні чистого Ni і сплавів на його основі під дією низькоенергетичного облучення іонами Ag^+ , ідентичні.

Головною різницею у цьому випадку є процеси радіаційно-стимульованої сегрегації, які проходять на поверхні сплавів, а також фазові переходи, стимульовані нею. Дослідження цих процесів присвячений § 6.2. Вивчення процесів дефектостворення, проведене у § 6.1, дозволило вибрати режим облучення іонами Ag^+ , при якому швидкість травлення поверхні стає значно менше швидкості дифузії, а процеси радіаційно-стимульованої сегрегації перевищують - енергія іонів 600 eV, щільність току 3 мкА/см².

Виявлено, що у процесі іонного облучення склад поверхні досліджуваних сплавів значно порушувався: для сплавів Fe-Ni проходило її збагачення атомами Fe, а для Co-Ni - атомами Ni. Дозова залежність концентрації для усіх сплавів мала монотоний хід, сталий при $D \sim 10^{15}$ іон/см².

При дозах, які перевищують це значення, склад поверхні, визначений методом EOC для сплаву $FeNi_3$, прагне до 90, Fe_3Ni - 50, а всіх сплавів Co-Ni до IO-II ат.% Ni. Проведення пошарового аналізу змін складу даних сплавів дозволило виявити ряд ефектів. Так, при дозах насичення поверхні сплавів Co-Ni покривається плівкою чистого кобальту, а $FeNi_3$ - чистого нікелю. В обох випадках товщина цієї плівки рівняється одному моношару. Для сплавів $FeNi_3$ форма концентраційного профілю при різних дозах облучення є монотонною, для сплавів Co-Ni - має не більш одного максимуму, а для $FeNi_3$ - є осцилюючою. Докладне пояснення цим ефектам приведено у § 6.4.

Треба відмітити, що збагачення поверхневої області сплавів Co-Ni атомами Co призводить до радіаційно-стимульованого ГЦК-ГПУ реконструкційному переходу, виявленому з допомогою методу ДПБ. Проведено систематичне вивчення характеру зародження нової фази. Показано, що підвищення концентрації точечних дефектів в приповерхневій області викликає сегрегацію атомів кобальту, що в свою чергу зміщує її склад в область фазової діаграми системи Co-Ni, в якій існує низькотемпературна ГПУ-фаза. Це дає принципову можливість реалізації описаного фазового переходу.

Дослідження процесів відпалювання радіаційних дефектів присвя-

чено § 6.3. Ці процеси вивчалися на поверхні як металів, так і сплавів, які підлягали опромінюванню іонами Ar^+ з енергією 600 еВ і дозою $D = 10^{16}$ іон/см². Було досліджено повернення первісного складу та досконалої вихідної структури. У першому випадку результати були отримані методом ЕОС, шляхом реєстрації низькоенергетичних $M_{2,3}^{VV}$ оже-переходів. Використання ІО у даному випадку неможливо тому, що час підбору інформації значно перевершує час відпалювання. На відзнаку від дозових залежностей змінення складу, криві ізотермічного відпалювання мають помітну анізотропію, корелюючи з ефектами термостимульованої сегрегації. Процес відновлення займає при 840 К час порядку одного часу, що свідчить про високу швидкість дифузії атомів компонентів даних сплавів. Цікавим є те, що для сплавів Fe-Ni і Co-Ni₃ залежності складу поверхні від часу ізотермічного відпалювання є монотоним, а для $Co_{50}Ni_{50}$ і $Co_{65}Ni_{35}$ має ядро виражений максимум у районі 25 - 30·10² с.

У другому випадку використовувався метод ДІЕ. Параметри відпалювання визначалися шляхом виміру інтенсивності рефлексу (00), безпосередньо при ізотермічному відпаленні облученого монокристалу. Інтенсивність рефлексів реєструвалася у залежності від часу між початком відпалювання та досягненням стабільного значення інтенсивності. Примінення методики відновлення пошарової інформації дозволило отримати значення енергії активації для кожного атомного шару. Так, к приміру, для сплава $CoNi_3(100)$ величина енергії активації відпалу для першого атомного шару складала 0,53 еВ, для другого - 0,38 еВ, для третього, четвертого і п'ятого відповідно 0,26, 0,19 і 0,15 еВ, а для більш глибоких шарів ~ 0,13 еВ. Для усіх досліджених у даній роботі сплавів реакція відпалу іде по I-му порядку, що свідчить про дифузійні дефекти до фіксованого числа стоків.

У § 6.4 приведена якісна модель дефектостворення при опромінюванні іонами Ar^+ поверхні сплавів Fe-Ni і Co-Ni, заснована на експериментальних результатах, описаних у даній главі. Дана модель дозволяє зробити ряд важливих висновків, які пояснюють спостережувані ефекти. По цій моделі у вихідному становищі на поверхні досліджуваних сплавів присутні два типи дефектів: атомні ступені, які виникли у результаті незначних помилок при орієнтації грані зразку, і точечні дефекти типу вакансій. Якраз їх наявність може бути однією з причин відміння вихідного складу сплавів від об'ємного звичення.

При початкових дозах опромінення іонами $Ar^+(10^{14} \leq D \leq 5 \cdot 10^{14}$ іон/см²) проходить виникнення лише точечних дефектів поверхні. Дилатометричний аналіз та порівняння значень енергії активації дозволяють заключити, що при цих дозах виникають поодинокі вакансії та близькі фенкелівські пари. Якраз вони приводять до найбільшої зміни складу поверхневих шарів дослідних сплавів. Збільшення дози опромінення ($10^{15} \leq D \leq 5 \cdot 10^{15}$ іон/см²) приводить до появи втілених атомів аргону, значно підвищуючих міжплощину відстань і які поширюються як у безпосередній близькості до поверхні, так і на деякій відстані від неї, завдяки ефектам дифузії та каналювання. При цих дозах продовжується значне збагачення поверхні сплавів одним з компонентів. Пошаровий аналіз величини енергії активації відпалу підтверджує гіпотезу про вакансійні механізми радіаційно-стимульованої сегрегації у даних сплавах. Подальше збільшення дози облучення ($D \geq 5 \cdot 10^{15}$ іон/см²) призводить до зменшення міжплощинної відстані у поверхневій області, що пояснюється підсиленням утворенням вакансій та їх влиттям у кластери, що в свою чергу призводить до розпилення втілених атомів аргону та їх дифузії до поверхні разом з атомами нікелю (сплави Fe-Ni) або кобальту (сплави Co-Ni). При цьому поверхня очищається від втілених атомів Ar і покривається моношаром нікелю (сплав FeNi₃) або кобальту (сплав Co-Ni). У сплавах Co-Ni дане збагачення зміщує склад приповерхневої зони сплаву в область фазової діаграми, у якій мається низькотемпературна ГПУ-фаза, що в свою чергу призводить до радіаційно-стимульованого ГЦК → ГПУ реконструкційного фазового переходу.

Слід відмітити, що збільшення дози іонного опромінення ($D > 10^{16}$ іон/см²) викликає різке сповільнення процесів радіаційно-стимульованої сегрегації, котрі стабілізуються уже при $D > 5 \cdot 10^{16}$ іон/см². Структурні дослідження показують, що при цих же дозах щільність вакансій в поверхневих шарах також стабілізується за рахунок процесів радіаційного відпалу і починають формуватися ступені, які викликають тераси розміром 8-12 міжатомних відстаней, що і стабілізує змінення складу поверхневих шарів. Змінення енергії осмбардулчих іонів не змінює загальної картини дефектоутворення, варіюючи лише глибину розподілення втілених атомів Ar, який має свій максимум. Збільшення E_1 призводить також до зросту щільності вакансій в приповерхневій області. Процеси дефектоутворення на поверхні спла-

вів Fe-Ni і Co-Ni є анізотропними. Так, більш щільноупаковані грані (III) при іоному травлінні руйнуються слабше, ніж (100) та (110). Можливі кілька причин, які призводять до цього ефекту. По-перше, з приводу тенденції формування у процесі травлення на поверхні найбільш щільноупакованої грані (III), у той час, як для грані (110) і (100) іоне травління призводить до формування пірамідальних фасеток. По-друге, величина сил міжатомної взаємодії вища, чим для граней з меншою ступінню атомної упаковки, що призводить до менш інтенсивного протікання на них процесів розпилення. Виникнення більшого числа вакансій на гранях, які мають меншу ступінь атомної упаковки і призводить до більш інтенсивного протікання на них процесів радіаційно-стимульованої сегрегації.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Огляд літературних джерел, а також оригінальні дослідження дозволили запропонувати основи та фізичні принципи неруйнівного пошарового аналізу фізико-хімічних характеристик поверхневих шарів металів та сплавів. Суть методу зводиться до зондування досліджуваної поверхні повільними (низькоенергетичними) електронами і реєстрації спектрів іонізаційних втрат, або інтенсивності дифракційних рефлексів при різних значеннях їх енергії. Для відновлення пошарової інформації з отриманих експериментальних результатів використовується математична обробка, яка заключається у обліку величини вкладу кожного атомного шару у реєструємий сигнал при заданому значенні енергії зондуючих електронів. Рішення системи рівнянь, які составлені по цьому принципу, дозволяє отримати пошарове розподілення досліджуваної величини з моношаровим вирішенням.

2. Для отримання коректних кількісних експериментальних даних, необхідних для проведення вищесписаного пошарового аналізу, розроблено ряд оригінальних метод, які дозволяють значно розширити аналітичні можливості традиційних метод дослідження поверхні. Фотометрування дифракційних рефлексів дозволило отримати кількісні дані про їх інтенсивності, форми та енергетичних властивостях. Модуляційні методи позбавили отримані результати від помилок, пов'язаних з порушенням дифракційних умов та наявністю паразитних за-

світло, які виникають у наслідку зовнішньої дії на дослідний зразок, а також значно підвищили точність та чутливість вимірів. Метод коректного обліку фону під рефлексом крім виключення помилок, пов'язаних з вимірюванням його інтенсивності, дозволила вперше довести дифракційну природу останнього. Компенсація фонового нахилу в електронних спектрах збільшила енергетичне вирішення та чутливість вимірів.

3. Розроблена надвисоковакуумна експериментальна установка, яка складається з електронного спектрометра і електронаграфу ДПБ і яка дозволяє проводити неруйнівний пошаровий аналіз фізико-хімічних характеристик, а також реалізувати вищесписані оригінальні методи. Відмінною рисою даної конструкції є можливість одночасного проведення рівних видів впливу і змін фізико-хімічних характеристик досліджуваної поверхні.

4. Проведення модельних досліджень в поверхневих шарах 3-d металів дозволило виявити ряд нових ефектів. Встановлено, що релаксація сил міжатомної взаємодії сконцентрована у перших двох-трьох атомних шарах поверхневої зони, причому змінення їх ангармонічної компоненти завжди більше гармонічної. Теплове коливання поверхневих атомів володіє знятою анізотропією, причому амплітуда коливань у напрямі перпендикулярним поверхні, завжди більше, ніж у паралельнім

5. Виявлено ряд феромагнітних аномалій у поверхневих шарах 3-d металів. Виявлений ефект стрібокоподібного збільшення інтенсивності упруговідоображених електронів у дільниці T_0 , зв'язаний з розсіянням на флуктуаціях магнітного моменту.

Коефіцієнт термічного розширення для перших двох атомних шарів на порядок більше свого значення для об'єму і для Ni(100) має ділянку в "негативним" значенням, що пов'язано з магнітострикційними процесами. Магнітне впорядкування поверхневих шарів впливає на динамічні характеристики Ni і не має впливу у випадку Fe.

6. Встановлено, що релаксація міжшоскісних відстаней, яка визвана, наприклад, фазовими перетвореннями, впливає на електронну структуру 3-d металів.

7. Термостимульована сегрегація в сплавах на основі Ni іде переважно в напрямку збіднення поверхневих шарів атомами Ni, причому критичні точки на температурних залежностях складу цих сплавів збігаються з температурами їх фазових переходів.

8. Поверхнева сегрегація впливає на велику кількість властивостей поверхні. Так у сплаві $Co_{50}Ni_{50}$ збагачення верхніх шарів атомами Co призводить до оборотнього фазового переходу типу ПІК --- ПІУ; у сплавах $FeNi_3$ - збільшується значення T_C для поверхні, для усіх сплавів Co-Ni і Fe-Ni змінюється робота виходу.

9. Значення параметрів теплових коливань атомів в кристалевій ґратці сплавів Fe-Ni та Co-Ni, визначених, як гармонічною так і ангармонічною складовою сил міжатомної взаємодії, відрізняються від об'ємних в перших 3-5 атомних шарах, мають значну анізотропію і орієнтаційні ефекти та мають монотоний характер пошарового розподілення, за виключенням $FeNi_3$ і $CoNi_3$, орієнтованих вздовж грані (100)

10. Атомне впорядкування у сплавах $FeNi_3$ починається з поверхні і призводить до формування осцилюючого концентраційного профілю розподілення компонентів. Перший атомний шар стрімко прямує розупорядкуватися при $T_{уп}^{пов} \sim 660$ К (що на 116 К нижче $T_{уп}^{об}$), цей процес відповідає фазовому переходу II-го роду.

11. Встановлено, що магнітне впорядкування поверхні сплава $FeNi_3$ протікає при температурі $T_C^{пов} = 1050$ К, яка перевершує на 190 К значення $T_C^{об}$. Для сплаву $CoNi_3$ значення $T_C^{пов}$ і $T_C^{об}$ збіжні.

12. Виявлено вплив магнітного впорядкування на характеристики поверхні сплавів FeNi і Co-Ni. Досліджена величина магнітного вкладу в гармонічну компоненту сил міжатомної взаємодії та її залежність від складу Ni в досліджуванім сплаві. Стрібокподібне змінення коефіцієнту термічного розширення, релаксації міжатомної відстані, немонотона пошарова залежність $\alpha_1(1)$ для грані (100) сплавів $FeNi_3$ і $CoNi_3$ пояснюються магнітострикційними процесами.

13. Термостимульоване змінення електроні структури сплавів на основі Ni протікає за рахунок $S = d$ переходів, збільшуваних концентрації колективізованих електронів, змін міжшарової відстані і складу поверхні, впливаючих на ширину валентної зони і роботу виходу відповідно.

14. Вивчено процес дефектоутворення на поверхні сплавів Fe-Ni і Co-Ni і викладена його якісна модель. Встановлено, що на початкових стадіях опромінення низькоенергетичними іонами Ag^+ виникають точечні дефекти. Збільшення дози опромінення та енергії іонів до $D = 800$ еВ одночасно з генерацією вакансій призводить до появи втілених атомів Ag. При дозах, близьких до насичення ($D = 10^{16}$

іон/см²) на поверхні формуються атомні ступені, створючі тераси розміром 8 - 12 міжатомних відстаней.

15. Збагачення поверхні одним з компонентів сплаву проходить за рахунок радіаційно-стимульованої сегрегації, яка має вакансійний механізм.

16. У своїй чергу радіаційно-стимульована сегрегація призводить до формування немонотонного концентраційного профілю в поверхневих шарах досліджуваних сплавів, а також викликає реконструкційний фазовий перехід типу ГЦК == ГПУ у сплавах Co-Ni.

17. Ефекти поверхневої сегрегації у сплавах Fe-Ni і Co-Ni сконцентровані в перших 3-6 атомних шарах і обумовлюються суперпозицією шести механізмів, п'ять з котрих є термостимульованими. До них відносяться пошарові змінення атомної, магнітної і електронної структури, розподілення сил міжатомної взаємодії, щільності структурних дефектів. Перечислені п'ять механізмів створюють умови для реалізації шостого, описуемого у рамках квазіхімічного приближення.

18. Встановлено тісний взаємозв'язок ефектів поверхневої сегрегації і механізмів її викликаючих.

Основні результати дисертації надруковані

в роботах:

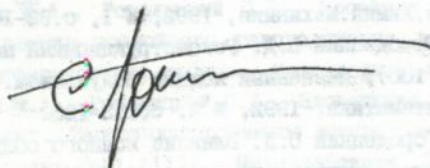
1. Иващенко Ю.Н., Городецкий С.Д., Черепин В.Т. Комбинированная установка для анализа поверхности твердых тел. - В кн.: Физические методы исследования металлов, Киев, Наукова думка, 1981, с.161-166
2. Иващенко Ю.Н., Городецкий С.Д., Черепин В.Т. Установка для комплексного исследования поверхности твердых тел. Приборы и техника эксперимента, № 5, 1981, с.226-227.
3. Иващенко Ю.Н., Городецкий С.Д., Черепин В.Т. Блок развертки для спектрометров оже-электронов. Приборы и техника эксперимента № 2, 1982, с. 216.
4. Ваванская Л.Н., Городецкий С.Д., Войко В.А., Васильев М.А., Черепин В.Т. Динамические свойства поверхности Fe(100). - Поверхность. Физика. Химия. Механика, № 6, 1982, с.13-18.
5. Ваванская Л.Н., Городецкий С.Д., Васильев М.А. Применение модуляции дифракционных рефлексов при дифракции медленных электронов

- Приборы и техника эксперимента, № I, 1983, с.126-127.
6. Бабанская Л.Н., Городецкий С.Д., Васильев М.А. Исследование тепловых колебаний поверхностных атомов Ni(100), Ni(111).-- *Металлофизика*, 1983, № 3, с. 38-41.
 7. Бабанская Л.Н., Городецкий С.Д., Бойко Б.А., Васильев М.А. Фон при дифракции медленных электронов и его зависимость от температуры кристалла W (110).-- *Поверхность.Физика.Химия.Механика*. 1983 № 5, с.76-83.
 8. Бабанская Л.Н., Городецкий С.Д., Васильев М.А. Исследование температурной зависимости сегрегации сплавов FeNi₃(100),(110),(111) *Поверхность.Физика.Химия.Механика*. 1983, № II, с.101-110.
 9. Бабанская Л.Н., Городецкий С.Д., Васильев М.А., Черепин В.Т. Динамические характеристики поверхностной решетки сплава FeNi₃(100),(110),(111).-- *Поверхность.Физика.Химия.Механика*, 1984, № 8 с.47-53.
 10. Бабанская Л.Н., Городецкий С.Д., Васильев М.А., Филиппов А.С. Автоматическая подстройка энергии электронов в методе ДМЭ.--*Приборы и техника эксперимента*, 1984, № 2, с.153-155.
 11. Бабанская Л.Н., Городецкий С.Д., Васильев М.А., Черепин В.Т. Влияние магнитного превращения на упругое рассеяние медленных электронов поверхностью монокристалла никеля.--*Металлофизика*. 1985, № 6, т.7, с.52-57.
 12. Маньковский С.В., Городецкий С.Д. Фотометр дифракционных рефлексов . *Приборы и техника эксперимента*, 1985, № 6, с.219-220.
 13. Маньковский С.В., Городецкий С.Д., Филиппов А.С. Модуль энергоанализатора с наносекундным временным разрешением. *Приборы и техника эксперимента*, 1985, № 4, с.241-242.
 14. Васильев М.А., Городецкий С.Д., Мартынюк А.В., Мартынюк В.В. Спектроскопия пороговых потенциалов упругоотраженных электронов *Препринт ИМФ 2.86*, Киев, 1986, 46 с.
 15. Бабанская Л.Н., Городецкий С.Д., Васильев М.А., Филиппов А.С. Исследование дефектов, создаваемых низкоэнергетической ионной бомбардировкой поверхности никеля, с помощью метода ДМЭ.-- *Металлофизика*, 1986, т.8, № 5, с.61-66.
 16. Васильев М.А., Городецкий С.Д. Влияние магнитного превращения на термическое расширение поверхностной решетки Ni(100),(111) и FeNi₃(100),(111).-- *Поверхность.Физика.Химия.Механика*. 1987, № 2

- с.130-134.
17. Vasiliev M.A., Gorodetsky S.D. // Surf.Sci., 1986, N 171, p.543.
 18. Vasiliev M.A., Gorodetsky S.D. // Vacuum, 1987, V37, N 10, p.723.
 19. Васильев М.А., Городецкий С.Д. Послойное исследование атомной структуры и динамики поверхности ферромагнетиков методом ДМЭ. Поверхность. Физика. Химия. Механика, 1987, № 5, с.98-104.
 20. Васильев М.А., Городецкий С.Д., Филиппов А.С., Мартыник В.В. Измерение физико-химического состояния поверхности методами спектроскопии упругоотраженных электронов. Измерительная техника, 1988, № 8, с.59-60.
 21. Васильев М.А., Городецкий С.Д., Филиппов А.С. Дефекты атомной структуры поверхности. Часть I.- Препринт ИМФ П.86, 29 с.
 22. Васильев М.А., Городецкий С.Д., Филиппов А.С. Высокотемпературная послойная электронная спектроскопия.- В кн: Новые материалы микроэлектроники, Киев, 1988, с.4-10.
 23. Васильев М.А., Городецкий С.Д. Распределение сил межатомного взаимодействия в поверхностных слоях системы Fe-Ni.- Поверхность Физика. Химия. Механика, 1989, № 9, с.146-148.
 24. Vasiliev M.A., Gorodetsky S.D., Blashuk A.G. // Phys.Stat.Sol. (a), 1989, N 115, K 95.
 25. Васильев М.А., Городецкий С.Д., Мосейчук А.М. Автоматическая регистрация энергетических профилей дифракционных рефлексов медленных электронов. Приборы и техника эксперимента, 1990, № 4 с.205-207.
 26. Бобыр А.М., Городецкий С.Д., Васильев М.А., Мосейчук А.М., Цоколенко А.А. Исследование структуры поверхностных слоев монокристаллов систем Fe-Ni и Co-Ni.- Препринт ИМФ I4.90, 72 с.
 27. Васильев М.А., Городецкий С.Д., Бобыр А.М., Ву Джиахинь, Жи Мингронг. Послойное распределение компонентов в приповерхностной области FeNi (III) и MnSi(III).- Металлофизика, 1990, т.12, № 2, с.97-103.
 28. Васильев М.А., Городецкий С.Д., Мосейчук А.М., Яворский В.В. Восстановление послойного распределения динамических характеристик поверхностных атомов.- Металлофизика, 1990, т.12, с.81-86
 29. Васильев М.А., Городецкий С.Д., Вдовенкова Т.А., Мосейчук А.М., Жи Мингронг. Термоминдуцированное немонотонное изменение работы выхода сплава FeNi₃(III).- Металлофизика, 1991, т.13, с.95-98.

30. Васильев М.А., Городецкий С.Д., Мосейчук А.М. Фотометр для количественного структурного анализа поверхности. Приборы и техника эксперимента, 1991, № 4, с.193-196.
31. Vasiliev M.A., Gorodetsky S.D.//Phys.Stat.Sol.(a), 1987,N102, p.121.
31. Васильев М.А., Городецкий С.Д., Мосейчук А.М. Атомное упорядочение поверхностной грани (III) монокристалла $FeNi_3$. - Поверхность.Физика.Химия.Механика, 1991, № I, с.130-138.
33. Васильев М.А., Городецкий С.Д., Мосейчук А.М. Влияние термостимулированной сегрегации на структуру и динамические характеристики поверхности $CoNi_3(100)$. - Поверхность.Физика.Химия.Механика 1991, № 2, с.138-144.
34. Васильев М.А., Городецкий С.Д., Шевченко М.Б. Рассеяние низкоэнергетических электронов поверхностью ферромагнетика в окрестности точки Кюри. - Поверхность.Физика.Химия.Механика, 1991, № 7 с.50-54.
35. Васильев М.А., Городецкий С.Д., Мосейчук А.М. Тепловое расширение поверхностных слоев сплава $CoNi_3(100)$. - Поверхность.Физика.Химия.Механика,1991, № 8, с.140-144.
36. Васильев М.А., Городецкий С.Д., Мосейчук А.М. Влияние низкоэнергетического ионного облучения на атомную структуру поверхности (100) сплава $CoNi_3$. - Поверхность.Физика.Химия.Механика, 1991, № 9, с.92-101.
37. Васильев М.А., Городецкий С.Д., Бобыр А.М. Атомная структура и состав монослоев поверхностной области сплава $FeNi_3(III)$. - Поверхность.Физика.Химия.Механика, 1991, № II, с.52-60.
38. Васильев М.А., Городецкий С.Д., Мосейчук А.М. Температурная зависимость поверхностного состава сплава $CoNi_3(100)$. - Поверхность.Физика.Химия.Механика, 1991, № 12, с.112-118.
39. Вдовенкова Т.А., Городецкий С.Д., Мосейчук А.М. Термостимулированные процессы в поверхностных слоях сплава $Co_{50}Ni_{50}(100)$. - Поверхность.Физика.Химия.Механика, 1992, № I, с.92-101.
40. Васильев М.А., Городецкий С.Д. Реконструкционный переход на поверхности $CoNi_3(100)$, вызванный ионным облучением. - Поверхность Физика.Химия.Математика, 1992, № 2, с.113-120.
41. Васильев М.А., Городецкий С.Д. Влияние ионного облучения на состав и атомную структуру сплавов системы Fe-Ni. - Поверхность.Фи-

- зика.Химия,Механика, 1992, № 4, с.113-121.
42. Васильев М.А., Городецкий С.Д., Блазук А.Г. Восстановление профиля концентрации в поверхностных слоях монокристаллических сплавов по данным ионизационной спектроскопии.- Поверхность.Физика.Химия.Механика, 1992, № 5, с.27-39.
43. Васильев М.А., Городецкий С.Д., Вдовенкова Т.А., Рыжкова М.В. Термостимулированная сегрегация на поверхности FeSi(III).- Поверхность.Физика.Химия.Механика, 1992, № 6, с.121-123.
44. Васильев М.А., Городецкий С.Д., Яворский В.Ю. Послойная дилатометрия поверхности сплава $CoNi_3(100)$.- Поверхность.Физика.Химия.Механика, 1992, № 8, с.93-98.
45. Васильев М.А., Городецкий С.Д., Вдовенкова Т.А., Кучеренко Ю.М. Термоиндуцированное изменение атомной и электронной структур поверхности Ni и Co.- Поверхность.Физика.Химия.Механика, 1992, с.124-130.
46. Васильев М.А., Городецкий С.Д., Блазук А.Г., Мосейчук А.М. Термостимулированная сегрегация и послойное распределение атомов в поверхностных слоях сплавов $Co_{50}Ni_{50}(100)$ и $FeNi_3(III)$.-Поверхность.Физика.Химия,Механика, 1992, № 10-11, с.82-88.
47. Васильев М.А., Городецкий С.Д., Блазук А.Г. Регулярирующие алгоритмы восстановления профиля концентрации вблизи поверхности по данным ионизационной спектроскопии.- Поверхность.Физика.Химия.Механика, 1994, № 1, с.22.
48. Васильев М.А., Городецкий С.Д., Блазук А.Г. Послойный анализ степени дальнего порядка в приповерхностной области кристалла $FeNi_3$.- Кристаллография, 1992, № 5, с.
49. Городецкий С.Д. Послойная поверхностная сегрегация в сплавах на основе никеля.- Металлофизика, 1994, т.15, № 7, с.46.
50. Городецкий С.Д. Атомное упорядочение поверхностных слоев бинарных сплавов.- Поверхность.Физика. Химия.Механика, 1994, № 3, с.6.



Підписано до друку 20.04.94р формат 60x84/16
Папір друк. Умов. друк. л. 2,0. Тираж 100 примірник. Заказ №691
Надруковано ЦУОП ДНПП "Плодвинконсерв" м. Київ , Саксаганського , 1

457200

AB 30.275