

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ

На правах рукопису

ЛУЦИШИН Павло Павлович

ВЗАЄМОДІЯ ІЗОТОПІВ ВОДНЮ З ОСНОВНИМИ ГРАНЯМИ
ВОЛЬФРАМУ ТА МОЛІБДЕНУ ПРИ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

01.04.04 - фізична електроніка

Автореферат
дисертації на здобуття вченого ступеня
доктора фізико-математичних наук

КИЇВ - 1996

ДВ. 35.804

Роботу виконано в Інституті фізики НАН України.

Дисертація є рукописом.

Офіційні опоненти:

Академік НАН України,
доктор фізико-математичних наук,
професор Находкін Микола Григорович

Член-корреспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук,
професор Наумовець Антон Григорович

Доктор фізико-математичних наук,
професор Стасюк Зеновій Васильович

Провідна організація:

Ужгородський державний університет

Захист дисертації відбудеться "14 листопада" 1996 року
о 15 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01.96.01 при
Інституті фізики НАН України за адресою : 252022, МСП, м. Київ-22,
пр. Науки, 46.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту
фізики НАН України.

Автореферат розісланий "10" червня 1996 року

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради

кандидат фізико-математичних наук



В.А. Іжук.

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00760528 (S)

ВСТУП. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність теми. Вивчення адсорбції ізотопів водню на монокристалічних зразках вольфраму та молібдену було розпочато в 60-ті роки і продовжується по сьогоднішній день з використанням самих сучасних високочутливих методик.

Особливий інтерес, в основному, викликає висока розчинність ізотопів водню в деяких металах, достатньо високий коефіцієнт об'ємної та поверхневої дифузії, можливість існування тунельних ефектів в плівках цих адсорбатів, ефект водневої крихкості, проблеми його запобігання.

Водень, як адсорбат, займає особливе місце в фізиці поверхні із-за унікальності його фізичних властивостей, суть яких полягає в дуже малому розмірі та практично сферичній формі молекули, існуванні двох стабільних ізотопів, які відрізняються по масі вдвічі, дуже малій електронній густині, можливості дисоціації на атоми (енергія дисоціації $\sim 4,4$ еВ).

Можна було б сподіватись, що вивчивши адсорбційні властивості такого "простого" адсорбата як водень, можна буде зрозуміти закономірності адсорбції більш "складних" адсорбатів. Однак це не так.

Хоча на поточний момент нагромаджений достатньо чисельний експериментальний і теоретичний матеріал, повної ясності про взаємодію водню з поверхнею твердого тіла немає. Перш за все це стосується взаємодії ізотопів водню з поверхнею металів при низьких температурах, якій і присвячена дана робота. Викликає інтерес ряд проблем.

Серед них слід відзначити роль передадсорбційних станів в процесах низькотемпературної адсорбції, в кінетиці утворення двовимірної впорядкованої моношарової хемосорбованої фази.

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

Опублікована значна кількість теоретичних робіт присвячених процесу росту таких фаз. Проте експериментального підтвердження існування такого процесу не існує. Це, в значній мірі, пов'язано з труднощами експериментального виявлення і вивчення передстанів, їх стабілізації, а також вибору методу фіксації росту двовимірної впорядкованої хемосорбованої фази. Під стабілізацією розуміють підвищення часу життя передстанів (коцентрації) із зниженням температури.

Привертає до себе увагу і можливість існування квантових ефектів в процесах його поверхневої дифузії при низьких температурах (причому перевага може бути на боці молекулярного водню, що має меншу енергію зв'язку з підкладкою). На сьогоднішній день існують експериментальні роботи, що як підтверджують факт існування тунельної дифузії атомарного водню так і заперечують його. Даних по дифузії молекулярних ізотопів водню на сьогоднішній день не існує. Тому дослідження таких процесів за допомогою інших методик представляє значний інтерес.

Значний інтерес дослідників пов'язаний також із взаємодією ізотопів водню з гранню (100) вольфраму та молібдену. Це стосується можливої участі їх в процесі низькотемпературної структурної перебудови поверхні, ролі передсорбційних станів в кінетиці низькотемпературної адсорбції та ін.

Адсорбовані півки ізотопів водню на металах при низьких температурах є слабкозв'язаними системами, а тому при їх дослідженні важливо не вносити в них збурень.

Теоретичні дослідження Анреєва [1] і Гріла [2] показали, що за певних умов існує експериментальна можливість дослідження симетрії поверхні з допомогою власних електронів провідності металу.

Систематичне дослідження нами явищ статичного скін-ефекту і осциляцій Зондгеймера, в яких виявляється характер взаємодії власних електронів провідності з поверхнею металу, дозволило викори-

стати їх в якості неруйнівних методів дослідження адсорбційних явищ на поверхні металів при низьких температурах.

Виходячи зі сказаного формулюється *мета роботи*.

1. Дослідження кореляцій між характером відбивання електронів провідності і атомною структурою поверхні металічних кристалів для експериментального підтвердження визначного впливу трансляційної симетрії на характер відбивання електронів, а також дослідження електронно-діркових переходів з погляду їх впливу на кінетику властивості тонких металічних зразків.

2. Використання неруйнівних методів дослідження поверхні металів, що базуються на явищах статичного скін-ефекту й осциляцій Зондгеймера і проявляються в характері взаємодії власних електронів з поверхнею, для дослідження кінетики утворення двовимірної впорядкованої субмоношарової хемосорбованої фази адсорбованих газів і ролі передстанів в цьому процесі, також процесів перебудови граничної атомної площини металів, характеру поверхневої дифузії адсорбатів, можливості прикнення їх в об'єм металічних кристалів.

3. Дослідження процесів поверхневої дифузії атомарних і молекулярних ізотопів водню на поверхні металу (на прикладі W(110)).

Об'єкти дослідження. Роботу присвячено дослідженню кореляцій між характером відбивання електронів провідності і структурою поверхні, а також можливості реалізації електронно-діркових переходів для ряду адсорбційних систем (W(110)-H₂, O₂, Ag, WO₂; Mo(110)-O₂), проміжних станів і їх ролі в процесах утворення двовимірних впорядкованих хемосорбованих фаз на прикладі систем (W(110)-H₂, D₂; Mo(110)-H₂, D₂), поверхневої дифузії молекулярних і атомарних ізотопів водню на щільно упакованій грані W(110), а також можливої дифузії ізотопів водню в об'єм металу на прикладі системи W(100)-D₂. Вперше для подібних досліджень були застосовані неруйнівні ме-

тоди дослідження, що базуються на двох розмірних ефектах — статичному скін-ефекті та крайних осциляціях Зондгеймера. При поясненні і узагальненні одержаних даних використано результати досліджень, виконаних іншими дослідниками з допомогою інших методик.

Наукова новизна результатів роботи полягає в наступному:

1. Розроблена оригінальна методика отримання об'єктивних даних про атомну структуру поверхні при вивченні розсіювання електронів провідності на поверхні металів.

2. Експериментально вивчені кореляції між характером відбивання електронів провідності і структурою поверхні для багатьох адсорбційних систем, які свідчать про визначальний вплив трансляційної симетрії поверхні на розсіювання електронів провідності, доведена дифракційна природа взаємодії власних електронів провідності металу з поверхнею, а також показано, що в залежності від трансляційної симетрії поверхні, або орієнтації двовимірного адсорбованого шару можуть реалізуватися електронно-діркові переходи, які суттєво зменшують поверхневу провідність в умовах існування статичного скін-ефекту.

3. Встановлено, що адсорбція ізоотопів водню на щільно упакованих гранях W(110) і Mo(110) при низьких температурах є багатоступеневий процес, який включає в себе стадію проміжних станів. Навіть при $T_S = 4,2$ К молекули ізоотопів водню, які знаходяться в проміжних станах, мають помітну поверхневу рухливість. Енергія активації цих процесів надзвичайно мала. Ця поверхнева рухливість полягає в міграції extrinsic молекул по другому шару над хемосорбованими частинками.

4. Показано, що поверхнева дифузія молекулярних і атомарних ізоотопів водню на щільно упакованих гранях W(110) і Mo(110) носить активаційний характер, не виявлено дифузії дейтерію в об'єм кристалу вольфраму при низьких температурах.

Практична цінність роботи. Результати дисертаційної роботи мають важливе значення для більш глибокого розуміння процесів розсіювання електронів провідності поверхнею металів, а також поглиблюють наукові знання про процеси впорядкування адсорбованих шарів з участю проміжних станів. Крім цього в дисертаційній роботі статичний скін-ефект та кратні осциляції Зондгеймера знайшли свій розвиток як нові методи дослідження симетрії двовимірних адсорбованих шарів і їх впорядкування з участю проміжних станів, а також перебудови чистих поверхонь металічних кристалів, або під впливом адсорбції.

Висновки дисертації відносяться до фундаментальних питань фізики поверхні металів і можуть бути використані в Фізико-технічному інституті низьких температур НАН України (м. Харків), Донецькому фізико-технічному інституті НАН України, а також інших наукових центрах країни при дослідженні поверхневого розсіювання електронів провідності в металах, а також в університетах України при викладанні курсів "Електронна теорія металів", "Мікроелектроніка", "Кріогенна електроніка", "Фізика низьких температур".

Достовірність наукових результатів роботи визначається використанням техніки надвисокого вакууму, експериментальних зразків високої чистоти, чутливої реєстраційної техніки, а також відтворюваністю експериментальних результатів.

На захист виносяться такі наукові твердження:

1. Проведено систематичне дослідження явища статичного скін-ефекту в кристалах W і Mo різної кристалграфічної орієнтації. Запропоновано використання явища статичного скін-ефекту для вивчення характеру взаємодії електронів провідності з поверхнею металів.

2. Експериментально показано, що електропровідність чистих металевих монокристалів з досконалою структурою суттєво визначається характером розсіювання електронів провідності на поверхні і

залежить від стану границі зразка і її кристалографічної орієнтації. Показано, що параметр дзеркальності ρ , який визначає ці характеристики, може змінюватися в широких межах (від майже дзеркального ($\rho \cong 1$) до дифузного ($\rho = 0$)) в залежності від структури границі металу.

3. Встановлено, що розсіювання електронів провідності може бути близьким до дзеркального, якщо поверхня металу зберігає трансляційну симетрію об'єму в площині зразка. Досліджені кореляції між характером розсіювання електронів провідності і атомною структурою поверхні, трансляційна симетрія якої задавалась відповідним підбором симетрії двовимірної адсорбованої плівки. Показано, що характер розсіювання електронів провідності залежить від хімічної природи, поверхневої концентрації адсорбованих атомів і структури адсорбованих шарів.

4. Фізичною причиною впливу симетрії поверхневого шару на характер розсіювання електронів провідності границею металу є дифракція електронів провідності на поверхневій ґратці атомів.

5. Електронно-діркові переходи, які виникають при розсіюванні електронів провідності на границі зразка, суттєво зменшують поверхневу провідність в умовах існування статичного скін-ефекту. Їх можна "вимкати" або "вмикати" в залежності від трансляційної симетрії адсорбованої плівки.

6. Адсорбція ізотопів водню на щільно упакованій грані (110)W і Mo при низьких температурах проходить з участю проміжних (extrinsic) станів. Рухливість молекул, що знаходяться в цих станах, полягає в міграції їх по другому шару над хемосорбованими частинками і приводить до утворення впорядкованих хемосорбованих кластерів на поверхні зразка. Кінетика утворення таких кластерів досліджена методом статичного скін-ефекту.

7. При вивченні поверхневої дифузії атомарних і молекулярних ізотопів водню на щільно упакованій грані (110)W при низьких темпе-

ратурах спостерігається ізотопний ефект, який проявляється в значній різниці енергії активації дифузії для водню та дейтерію. Встановлено, що така дифузія має активаційний характер.

8. Формування двовимірної моношарової адсорбованої фази дейтерію на грані (100) W при $T_S = 4,2$ K на відміну від грані (110)W проходить без участі extrinsic передстанів. Це спричиняє формування "пористої" структури. Впорядковані структури спостерігаються лише в області температур $415 \text{ K} < T_S < 515 \text{ K}$.

9. Проведено систематичне теоретичне і експериментальне дослідження кратного ефекту Зондгеймера. Розвинуто застосування явища кратного ефекту Зондгеймера до вивчення характеру розсіювання виділених груп електронів на поверхні металу. Встановлено кореляцію між симетрією двовимірної адсорбованої плівки дейтерію і характером розсіювання для двох виділених груп електронів, що беруть участь у формуванні ефекту Зондгеймера. Не зафіксовано дифузії адсорбованого дейтерію в об'єм зразка при $T_S = 4,2$ K.

Особистий внесок автора дисертації полягає в:

- формулюванні ідеї використання гальваномагнітних розмірних ефектів для дослідження адсорбційних явищ на поверхні металів при низьких температурах;
- в розробці методик експериментів (на паритетних началах із співавторами);
- виготовленні ряду експериментальних високовакуумних скляних приладів;
- в формулюванні ідей експериментальних досліджень, виконанні експериментів, чисельних розрахунків, їх обробці, обговоренні, в написанні текстів наукових статей (на паритетних началах із співавторами);
- в чисельних виступах з науковими доповідями на наукових конференціях, симпозіумах, симінарах.

Апробація роботи та публікації. Основні результати роботи доповіли на таких семінарах, симпозіумах та конференціях. XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XIX, XX і XXI Всесоюзних конференціях по емісійній електроніці (Москва — 1986, Ташкент — 1970, Київ — 1973, Махачкала — 1976, Москва — 1981, Ташкент — 1984, Київ — 1987, Москва — 1994), VI-ому семінарі соціалістичних країн з електронної спектроскопії (ЧСР, Ліблице — 1986), Всесоюзному семінарі, присвяченому поверхневим явищам (Ленінград — 1972), XVII Всесоюзній нараді з фізики низьких температур (Донецьк — 1972), V Чехословацькій конференції з електроніки та вакуумної фізики (ЧСР, Брно — 1972), Нараді, присвяченій структурі та гальваноманітним явищам в плівках (Чинадиево — 1973), I, I', III, IV Всесоюзних семінарах "Низькотемпературна фізика металів" (Старий Караван — 1979, 1981, 1985, 1987), III Всесоюзному симпозіумі "Властивості малих частинок і острівцевих металічних плівок" (Львів — 1980), XXI Всесоюзній нараді з фізики низьких температур (Харків — 1980), XX Всесоюзній нараді з фізики низьких температур (Чорноголовка — 1978), VII Міжвідомчому семінарі з фізики поверхні твердого тіла (Ленінград — 1980), I Сесії Ради АН СРСР "Фізика, хімія і механіка поверхні" (Рєпіно — 1971), VI Міжнародному семінарі з фізики поверхні (ПНР, Карпач — 1981), I Всесоюзній школі-конференції з фізики, хімії і механіки поверхні (Чехія — 1981), Всесоюзній школі з фізики поверхні (Ташкент — 1983), VII Всесоюзній нараді "Впорядкування атомів та його вплив на властивості сплавів" (Свердловськ — 1983), III Всесоюзній робочій нараді з проблем водню і його аномальних станів (Москва — 1984), Всесоюзному симпозіумі з фізики поверхні твердого тіла (Київ — 1983), Всесоюзній конференції "Поверхня — 89" (Чорноголовка — 1989), IV Міжнародній конференції з фізики та технології тонких плівок (Івано-Франківськ — 1983), Ювілейній науковій конференції, присвяченій 40-річчю фізичного факультету (Львів — 1993),

IV Міжнародному симпозиумі з головних напрямків досліджень і нових застосувань тонких плівок (Дрезден — 1994), Конференції по фізиці тонких плівок і їх застосуванню (Шанхай — 1994, Дрезден — 1995), XIX Європейській конференції з фізики та хімії поверхні (Лейпциг — 1994), а також на семінарах ІФ НАН України (Київ), ІФТТ АН СРСР (Чорноголовка), КДУ (Київ), ІФМ Уральського НЦ СРСР (Свердловськ), ІАЕ ім. Курчатова АН СРСР (Москва).

Основні матеріали дисертації опубліковані в 22 роботах, з них 20 внесено до списку публікацій в авторефераті.

Обсяг роботи. Матеріали дисертації викладено на 377 сторінках тексту, включаючи 118 рисунків, розміщених на 102 сторінках та 2 таблиці. Робота складається із вступу, 7 розділів (оглядового і 6 оригінальних), висновків та списку цитованої літератури з 281 назви.

Зміст роботи.

У *Вступі* обґрунтована актуальність вибраної теми, сформульована мета досліджень, перераховано експериментальні методи досліджень, основні наукові твердження, що виносяться на захист, наведені дані про практичне значення роботи, описаний порядок розподілу матеріалу по розділах.

Перша глава "Взаємодія електронів провідності з поверхнею металів" носить оглядовий характер. В ній розглянуто загальні уявлення про природу розмірних явищ в тонких металічних пластинах, а також наведені літературні дані про двовимірну поверхневу кристалографію, на основі яких показано, що анізотропія поверхні Фермі кристалів може приводити до багатоканальності при дзеркальному відбиванні з участю електронно-діркових переходів, а також літературні дані про природу проміжних станів і їх вплив на процеси адсорбції, десорбції і, особливо, про їх роль в формуванні кластерів впорядкованої адсорбованої фази.

Одним із основних питань взаємодії електронів провідності з поверхню є питання про роль симетрії поверхневого шару атомів. Згідно Андреєву [1] для дзеркального відбивання необхідно збереження на границі трансляційної симетрії, властивий даному напрямку в кристалі. Дані про двовимірну поверхневу кристалографію свідчать, що поверхні граней тугоплавких металів зберігають природню трансляційну симетрію на поверхні, властиву даному напрямку в кристалі, а впорядковані двовимірні структури, які утворюються при адсорбції дозволяють її змінювати.

Таким чином, в експерименті можуть бути реалізовані умови, за яких згідно [1] відбивання електронів від поверхні відбувається з високим ступенем дзеркальності, або коли можливі переходи електронів із станів з квазіімпульсом K_{\parallel} в стани $K_{\perp 1}, K_{\perp 2}, \dots$, тобто реалізується випадок багатоканального дзеркального відбивання. Це приводить до зменшення параметру дзеркальності i , як наслідок, до зменшення поверхневої провідності в умовах існування статичного скін-ефекту. При поверхневому розсіюванні електронів провідності можуть протікати складніші процеси, пов'язані з переходами електронів з одного листа поверхні Фермі на другий. Переходи між еквівалентними листами були виявлені у вісмуті методом поперечного фокусування електронів [3], а електронно-діркові переходи вперше виявлені у вольфрамі методом статичного скін-ефекту [4]. Можливість протікання таких процесів залежить від кристалографічної орієнтації поверхні. Так, електронно-діркові переходи зменшують поверхневу провідність для грані (100)W і заборонені для грані (110)W. Проте на грані (110)W ситуація багатоканального дзеркального відбивання з участю електронно-діркових переходів може бути створена шляхом ціленаправленої зміни симетрії двовимірних адсорбційних шарів. Це твердження вимагало експериментальної перевірки і було одним із пунктів, що виносяться на захист. А це, в свою чергу, вимагало по-

єднання в одному експериментальному приладі спостереження атомної структури адсорбованих шарів методом ДПЕ і характеру розсіювання електронів провідності методом статичного скін-ефекту, що було реалізовано в даній роботі. Особливу увагу в першій главі приділено аналізу літератури, присвяченій вивченню ролі проміжних станів в формуванні двовимірних кластерів адсорбційної фази. В залежності від місця локалізації адсорбованої молекули на поверхні кристалу розрізняють два типи переадасорбційних станів (intrinsic — розташовані над вільними місцями поверхневої ґратки, extrinsic — над зайнятими). В відповідності до цього, формування агрегатів може проходити за рахунок переносу молекул до місця хемосорбції по чистим або по зайнятим ділянкам поверхні.

Якщо молекули газової фази адсорбуються в другому шарі, а потім мігрують по першому шару і хемосорбуються в випадкових місцях біля його границі, то дія такого механізму приводить до розвитку, так званих, кластерів Ідена — двовимірних утворень з гладкими границями і структурою, що повторює структуру грані підкладки. В цьому випадку виконується співвідношення $L \sim A^{1/2} \sim K^{1/2}$, де L , A , K — довжина границі, площа і кількість частинок в тілі кластера, відповідно. Формування таких кластерів проаналізовано Беккером і Бен-Шаулом [5]. На першому етапі цього процесу частинки хемосорбуються у випадкових місцях на поверхні кристалу. З ростом покриття з'являється можливість захоплення молекул в extrinsic стани. Якщо довжина пробігу молекул в цих станах до моменту десорбції D більша діаметру d атомарного кластера, то практично всі молекули другого шару досягають границі кластера, дисоціюють і хемосорбуються біля берегів атомарного кластера. Тому швидкість формування кластера визначається його площею, величиною газокінетичного потоку молекул на поверхню J і імовірністю їх прилипання на поверхні острівця S_1 . В результаті, швидкість росту острівця визначається спів-

відношенням $K^* \sim JS_1K$. З ростом температури, коли збільшується ймовірність випаровування молекул із проміжних станів величина D зменшується, а розвиток острівців впорядкованої фази в цьому випадку проходить за рахунок стоку і хемосорбції з ймовірністю A_θ цих молекул, які знаходяться в прибереговій полосі завширшки D . Відповідна швидкість росту кластерів задається співвідношенням $K^* \sim SK^{1/2}$, де S визначається комбінацією величин $S \sim JS_1A_\theta$. Як показано в [5] при $D \ll d$ розвиток кластерів описується степеневою функцією $K \sim Ct^2$, тоді, як при $D \gg d$ їх формування проходить по більш швидкому експоненціальному закону $K \sim \exp(JS_1t)$. Проте, розвиток впорядкованих кластерів з участю передстанів не є єдиним способом формування впорядкованих структур. Як відомо, фундаментальною причиною росту впорядкованих двовимірних структур є латеральна взаємодія частинок, адсорбованих на поверхні твердого тіла, причому після досягнення відповідної концентрації процес росту визначається тільки внутрішніми властивостями двовимірної системи та її температурою (фазовий перехід) і, таким чином, не залежить від швидкості приходу частинок на поверхню, як у випадку із участю передстанів.

В даній роботі досліджується агрегація плівок водню і дейтерію на щільно упакованій грані $(110)W$ і Mo . Її передумовою є існування фізично адсорбованого водню на поверхні цих металів при низьких температурах, близьких до температури рідкого гелію [6], а також рухливість фронту хемосорбованого водню в "затінену" область вістря автоелектронного проектора, що спостерігається в цьому ж інтервалі температур [7].

В оглядовій частині дисертації приділена достатня увага процесу взаємодії ізотопів водню з базисними гранями W і Mo . А саме, розглянуті двовимірні впорядковані фази, які можуть утворювати адсорбовані молекулярні та атомарні ізотопи водню на грані $(110)W$,

реконструкція поверхні під дією водню, відмінність між молекулярною та дисоціативною адсорбцією водню, можливість проникнення водню в об'єм вольфраму, характер поверхневої дифузії атомарних і молекулярних ізотопів водню на щільно упакованій грані (110)W.

Друга глава. "Методика досліджень".

В цій главі описані методи дослідження і умови вирішення завдань даної роботи. Робота виконана методами, заснованими на двох розмірних явищах, — статичному скін-ефекті [8,9] і осциляціях Зондгеймера [20]. Як допоміжний, використовувався метод ДПЕ. До переваг перших двох методів належить віднести їх неруйнівний характер, що особливо важливо при дослідженні таких слабкоз'язаних систем, як адсорбовані ізотопи водню на W і Mo при низьких температурах. Це зумовлено тим, що зондування поверхні проходить за допомогою власних електронів провідності металу, які не вносять помітних збурень в адсорбовану плівку. Об'єктами досліджень є монокристали W і Mo високої чистоти. З масивних злитків W і Mo вирізалися прямокутні пластини з розмірами $0,5 \times 3 \times 8$ мм³. Похибка орієнтації граней (110) і (100) складала ~ 20 кутових хвилин. Остаточна товщина зразків після механічної шліфовки та електрохімічної поліровки в 3% розчині NaOH складала 0,1 мм. Зразки піддавалися вакуумному високотемпературному очищенню в атмосфері кисню. В ході роботи були забезпечені такі експериментальні умови:

- а) використання максимально чистих і досконалих вихідних монокристалів, старанна очистка об'єму експериментального приладу і підготовка поверхні зразка до експерименту;
- б) забезпечення в експериментальному приладі високого вакууму ($\sim 10^{-10}$ Торр) і реалізація можливості швидко відкривати або перекривати потік газу на поверхню зразка;

в) охолодження зразка до температури кипіння рідкого гелію і нижче ($\sim 1,7$ К) і можливість короткочасного його нагрівання до 2500 К (для очищення його поверхні);

г) забезпечення сильного магнітного поля >10 кЕ в районі зразка при вимірюваннях магнітоопору (МО) і старанна компенсація залишкових магнітних полів при роботі системи ДПЕ.

На етапі підготовки до експерименту важливими технологічними операціями були — виготовлення експериментальних зразків, а також монтаж і відкачка високовакуумних скляних приладів. Експеримент проводився на двох типах скляних приладів, в одному із яких були реалізовані методики ДПЕ і статичного скін-ефекту, в другому — статичного скін-ефекту і осциляцій Зондгеймера. Перевагою другого приладу являлось те, що він був оснащений швидкодіючим вакуумним затвором, який дозволяв швидко відкривати та перекривати (~ 1 сек) потік газу-адсорбату на поверхню. Вакуумні прилади включали в себе автономні сублимаційні та електророзрядні насоси, джерела адсорбату, датчики тиску. Для уникнення змішування газів-адсорбатів під час відкачки вакуумних приладів і проведення експерименту балони з джерелами газів були герметично відокремлені від основного об'єму приладу. Експериментальні зразки піддавались вакуумній обробці, високотемпературному обезгажуванню і обезвуглецюванню в атмосфері кисню. Для усунення можливих забруднень поверхні зразків субмоношаровими домішками інших металів приварка монтажних вольфрамових дужок а також мікроконтактів для вимірювання МО і температури здійснювалось без будь-яких прокладок із металічних фольг. Охолодження зразка забезпечувалось через монтажні молібденові вводи, вварені в скляні стінки приладів, які занурювались в рідкий гелій під час експерименту. Температура зразка могла коливатися в межах від 1,7 К до 2500 К. Це досягалось шляхом відкачки парів гелію, або пропусканням через зразок струму

певної величини. Контроль температури зразка здійснювався диференціальною термопарою, привареною безпосередньо до нього; опорний спай термопари занурювався безпосередньо в гелієву ванну. Охолодження стінок скляного приладу рідким гелієм дозволяло позбавитись неконтрольованого напорошення ізотопів водню при перекиванні потоку в будь-який заданий момент часу. Вимірювання МО виконувалось по чотирьохточковій схемі. Для здійснення електричної розв'язки між вимірювальними схемами і схемами живлення використовувались потужні акумулятори, що були джерелом струму, який пропускався через зразок. Для стабілізації вимірювального струму було розроблено спеціальний стабілізатор. При дослідженні осциляцій Зондгеймера застосовувалась модуляційна методика. Це дозволяло реєструвати першу і другу похідні МО по магнітному полю.

Третя глава. "Дослідження к. реляцій між змінами магнітоопору і атомною структурою адсорбованих шарів".

В цій главі на основі аналізу кореляцій між атомною структурою поверхні і МО тонких пластин вольфраму та молібдену експериментально вивчено процеси дифракції електронів провідності на поверхневих структурах і різноманітні випадки багатоканального дзеркального відбивання з участю електронно-діркових переходів. Дослідження проводились на грані (110)W, на яку наносились субмоношарові плівки O_2 , WO_2 , H_2 , Ag, з різною симетрією поверхневих структур, а також на грані (110)Mo.

Система O_2 -(110)W. Адсорбція кисню на (110)W проводилась при температурі 700 К. Такий режим дозволяв отримувати моношарове покриття. При більш низьких температурах адсорбції моношарове покриття за розумний проміжок часу експерименту не досягалось [10]. Для кривої МО ($R(t)$) характерне різке збільшення його в області малих поверхневих концентрацій. Формування структури $p(2 \times 1)$ адсорбату приводило до спаду МО. Максимальному розвитку цієї струк-

тури відповідав мінімум МО. Подальше збільшення поверхневої концентрації кисню приводило до зміни структур $p(2 \times 1) \rightarrow (2 \times 2)$. При найбільшій яскравості рефлексів цієї структури МО досягав максимального значення. Перехід до моношару супроводжувався зникненням всіх додаткових дифракційних рефлексів і плавним зменшенням МО аж до початкового значення. Відомо, що при $\theta = 1/2$ структура $p(2 \times 1)$ досягає максимального розвитку [11]. Елементарна комірка структури (2×2) утворюється вакансійною коміркою, яка виникає при $\theta = 3/4$. Остання структура (1×1) просто повторює структуру грані підкладки. Таким чином, шкалі часу можна співставити шкалу θ . Мінімуму МО відповідає концентрація $\theta = 1/2$, максимуму МО — $\theta = 3/4$.

Для аналізу можливих електронних переходів на поверхні Фермі використовувалось співвідношення Брега

$$K_t = K_t + ng,$$

яке зв'язує тангенціальні компоненти квазіімпульсів падаючих K_t і відбитих K_t' електронів, g — період оберненої поверхневої комірки. В залежності від фазового стану адсорбованої плівки (i , відповідно, цілком визначеної величини двовимірного вектора g) відбивання електронів може бути близьким до дзеркального, мати риси багато-канального дзеркального відбивання, або бути, нарешті, дифузним.

Для аналізу можливих електронних переходів, які відбуваються при розсіюванні електронів провідності на досліджуваних структурах, на тінюву проекцію поверхні Фермі на досліджувану грань наносять систему дифракційних рефлексів, які реєструються на екрані електроннографа і відповідають вузлам оберненої ґратки структури, що аналізується. Саме вони визначають можливі електронні переходи на поверхні Фермі, тобто можливі канали при дзеркальному відбиванні.

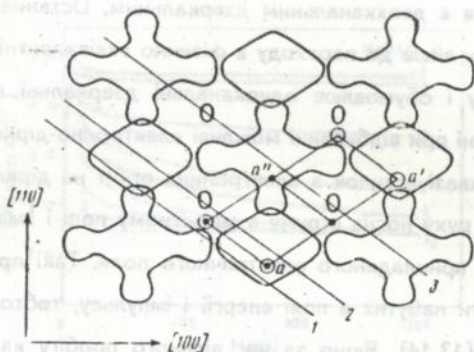


Рис. 1. Тіньова проекція поверхні Фермі вольфраму на площину (110) . Показані можливі електронні переходи: світлими кружками – для структури $p(2 \times 1)$ із точки a в a' , чорними кружками – для структури (2×2) із точки a в a'' . Тонкими прямими лініями 1 – 3 позначені вузькі області фазового простору, де можливі електронно-діркові переходи для структури $p(2 \times 1)$.

На Рис. 1 нанесені ґратки, що утворюються при адсорбції кисню на грані $(110)W$. Електронні переходи для довільної фазової точки a при утворенні першої регулярної структури $p(2 \times 1)$ позначені світлими кружками і відповідають переходу в a' і інші еквівалентні точки фазового простору. На Рис. 1 тонкими лініями 1, 2, 3 позначені надзвичайно вузькі області, де нееквівалентні переходи все-таки можуть проходити, обумовлюючи як процеси переходів між основними ділянками поверхні Фермі (електронним "валетом" та дірковим "октаедром"), так і між дірковим еліпсоїдом і іншими ділянками поверхні Фермі. Оскільки ці області займають лише малу частину фазового простору, структура $p(2 \times 1)$, в основному, дає одноканальні дзеркальні відбивання. Структурі (2×2) на Рис. 1 відповідають вузли оберненої комірки, позначені чорними кружками, які можуть розташовуватись як на електронних, так і на діркових ділянках поверхні Фермі (дозволені електронно-діркові переходи із a в a''). Однак, переходи, кратні g , можуть переводити електрони і в еквівалентні точки. В цьому ви-

падку відбивання є двохканальним дзеркальним. Остання структура $p(1 \times 1)$ приводить лише до переходу в фізично еквівалентні точки фазового простору і обумовлює одноканальні дзеркальні відбивання. Якщо на поверхні при відбиванні можливі електронно-діркові переходи, то перехід квазічастинок з електронних орбіт на діркові означає зміну напрямку руху носіїв струму в магнітному полі і зміну знаку їх дрейфу вздовж прикладеного електричного поля. Такі процеси приводять до втрати набутих в полі енергії і імпульсу, тобто являються дисипативними [13,14]. Якщо за час вільного пробігу квазічастинки вздовж поверхні електронно-дірковий перехід є цілком імовірним, то $Q \geq \tau/l$, де Q – частка електронно-діркових переходів відносно загального числа співударів з поверхнею на довжині вільного пробігу l . Якщо позначити Q' – частку дзеркальних відбивань без електронно-діркових переходів на довжині l , то $Q + Q' = 1$, а $0 \leq Q \leq 1$. Оскільки електрони і дірки дрейфують в різні боки, то ефективна, або транспортна довжина вільного пробігу $l_{\text{еф}} < l$. Причому внесок електронів в поверхневу провідність пропорційний коефіцієнту дифузії частинок на поверхні ($D \sim l_{\text{еф}}^2/\tau$). Зауважимо, що в нашому експерименті $\tau l/l$ по оцінкам складає $10^{-2} - 10^{-3}$, тому навіть малі імовірності Q можуть суттєво впливати на поверхневу провідність зразка.

Моношарове покриття кисню при $T_S = 4,2$ К може бути досягнуто і з допомогою направленою потоку молекул двоокису вольфраму [15]. Послідовність структур, які спостерігались, і хід MO із збільшенням концентрації WO_2 були аналогічні попередній системі.

Система $H_2(110)W$ мала таку саму послідовність двовимірних структур із збільшенням концентрації водню, як і дві попередні системи.

Система $Ag(110)W$. Особливістю заповнення моношару срібла на грані $(110)W$ є переорієнтація адсорбованої плівки на певному етапі її росту [17]. Для вказаної системи може бути реалізована ситу-

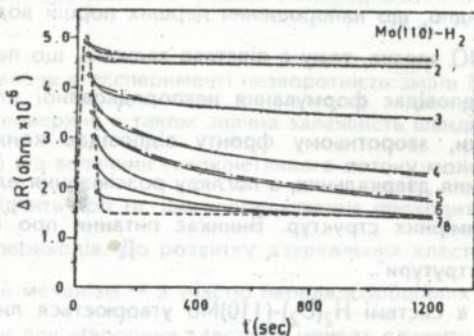


Рис. 2. Зміна магнітоопору пластини молібдену в процесі адсорбції водню (пунктирна лінія), релаксація магнітоопору після відключення потоку на кристал (суцільна лінія), результати моделювання впливу розвитку кластерів адсорбованих атомів водню на магнітоопір зразка (штрихпунктирна лінія).

адсорбованого шару "вмикає", або "вимикає" електронно-діркові переходи. Отримані залежності МО від часу наплення срібла при одночасному спостереженні картин ДПЕ підтвердили цей висновок. Отже, характер взаємодії електронів провідності з поверхнею визначається в основному трансляційною симетрією двовимірних адсорбованих плівок, а не їх хімічною природою.

Четверта глава. "Формування впорядкованих плівок ізотопів водню на грані (110)W і Мо при криогенних температурах".

Методична частина цієї частини роботи базується на аналізі конкуруючих вкладів в МО зразка, які виникають із збільшенням поверхневої концентрації випадково розподілених по поверхні зразка адсорбованих частинок, що збільшують дифузне відбивання електронів, а також із ростом "дзеркальних структур", які зменшують дифузний фон. Вплив адсорбції водню на МО тонкої пластини молібдену при $T_S = 4,2$ К приведено на Рис. 2. Для інших, вивчених нами систем, відповідні криві якісно не відрізняються від приведених на Рис. 2.

З рисунку видно, що напорошення перших порцій водню приводить до росту МО зразка, тому є підстава вважати, що пердньому фронту кривих відповідає формування неупорядкованої плівки адсорбату і, навпаки, зворотньому фронту відповідає конкуруючий процес — утворення дзеркальних, з погляду розсіювання електронів провідності, двовимірних структур. Виникає питання про симетрію цієї "дзеркальної струтури".

Відомо, що в системі $H_2(D_2)-(110)Mo$ утворюється лише одна така структура — (1×1) [18]. Для системи $H_2(D_2)-(110)W$ картина неоднозначна тому, що зменшення МО може бути зв'язано з ростом як структури $p(2 \times 1)$, так і (1×1) [16]. Яка із них "відповідальна" за появу зворотнього фронту адсорбційних кривих легше зрозуміти, виходячи з даних про поверхневу концентрацію водню. Відомо [5, 6], що на ранніх стадіях адсорбції H_2 і D_2 на $(110)W$ при $T_S \approx 5$ К формування покриття проходить шляхом хемосорбції атомів Н і D у випадкових місцях на поверхні. Такий процес описується відомою моделлю дисоціативної адсорбції Ленгмюра. Розрахунки, виконані в припущенні пропорційності зміни МО і концентрації хемосорбованих частинок показують, що дана модель з хорошою точністю описує практично увесь передній фронт адсорбційних кривих. Оцінки ступеня покриття, зроблені із порівняння модельних кривих з експериментом, вказують на те, що перехід до області зворотнього фронту відбувається при $\theta \approx 0,75$. Це значення характерно для всіх, досліджених нами, систем. Це дає підставу вважати, що зворотньому фронту кривих відповідає формування структури (1×1) .

Розглянуто два альтернативних механізми формування впорядкованого моношару і проведено порівняння їх наслідків з результатами експерименту.

1. Впорядкування — як результат фазових перетворень в системі (модель I).

2. Впорядкування з участю передадсорбційних станів (модель II).

Виявлена в експерименті незворотність зміни МО при зміні температури поверхні, а також значна залежність швидкості росту структури (1×1) від величини газокінетичного потоку молекул на поверхню зразка свідчить про те, що впорядкування проходить не за законами фазових переходів. До розвитку дзеркальних кластерів може приходити інший механізм — з участю передадсорбційних (extrinsic) станів. Зародками для утворення кластерів можуть служити одна або декілька розташованих поруч хемосорбованих частинок, розташованих у випадкових місцях на поверхні і утворених в результаті дисоціації на перших етапах адсорбції. З ростом покриття з'являється можливість захоплення молекул в extrinsic передстані. Ці молекули внаслідок дифузійного блукання перетинають границю хемосорбованого острівця і переходять поряд з нею в основний атомарний стан. На користь цього механізму впорядкування свідчить експериментально встановлена залежність швидкості утворення впорядкованої структури від температури кристалу, надзвичайно низька енергія активації процесу впорядкування, а також значна залежність швидкості його протікання від величини потоку молекул на зразок. Напорошення на підкладку, температура якої від експерименту до експерименту підвищувалась показало, що початкове збільшення нахилу кривої МО в області зворотнього фронту можна інтерпретувати, як збільшення швидкості росту двовимірних кластерів водню, а із зростанням температури наступне його зменшення може бути зв'язано з уповільненням росту острівців через десорбцію молекул передстанів. Більш того, якщо напорошення проводити на "гарячу" поверхню ($T_s > 24$ K), то розвиток кластерів припиняється. До того ж, перекирвання потоку частинок на поверхню може і не приводити до миттєвої зупинки росту острівців: їх подальша еволюція може проходити в результаті дифузії і стоку

частинок уже накопичених на його поверхні. Із Рис. 2 видно, що швидкість релаксаційних залежностей в насичення дійсно проходить тим швидше, чим раніше перекривається затвор і чим менші розміри затравки. З ростом кластерів запас молекул в другому шарі росте і досягає величини, достатньої для того, щоб заповнити всю поверхню, без залишку, дзеркальним кластером; в цьому випадку поверхневе відбивання електронів зменшується до певної граничної величини, а вона, в свою чергу, залежить від концентрації дефектів в "дзеркальній" структурі.

В роботі проведено моделювання розвитку кластерів і його впливу на релаксацію МО зразків. Як видно із Рис. 2, модельні криві з хорошою точністю описують результати експерименту. Вони є рішенням дифузійного рівняння Фіка для радіального випадку. В якості підгоночних параметрів використовувались $M = K_0/D'$ і $N = \Delta K_0/D'$, де K_0 і ΔK_0 — величини, пропорційні початковій площі кластера та її змін за рахунок стоку і хемосорбції частинок передстанів. D' — величина, пропорційна коефіцієнту дифузії молекул передстанів. Припускалось, що дифузія рухомих молекул проходить по поверхні затравки, розміри якої збільшуються в процесі релаксації. Для цього розрахункова програма автоматично враховувала зміну $\Delta K_0/D'$ в припущенні, що зміни розмірів пропорційні початковій кількості молекул передстанів на кластері. Така схема розрахунків при співставленні модельних і експериментальних кривих, записаних при різних температурах, дозволяє оцінити енергію активації дифузії частинок передстанів. Отримані значення, принаймі, на порядок величини менші значення E_a дифузії атомарного водню на цій грані. Це повністю виключає версію фазового переходу в системі атомарних частинок. Важливою прикметою кластерного механізму росту "дзеркальних" структур є залежність швидкості впорядкування від величини газокінетичного потоку молекул, що спостерігались в експеримен-

ті. При великих потоках і малій швидкості дифузії не всі рухомі молекули зможуть досягнути берегів затравки за час її росту; таким чином, відносно сповільнення росту кластерів обумовлено переходом до більш повільного режиму їх розвитку при великих потоках. Відповідно, збільшивши T_S , можна повернутися до "швидкого" росту, що і спостерігається в експерименті. Таким чином, сукупність приведених результатів дозволяє зробити висновок про реалізацію кластерного механізму впорядкування "дзеркальних" структур в плівках водню при низьких температурах з участю extrinsic проміжних станів.

П'ята глава. "Поверхнева дифузія ізотопів атомарного водню на грані (110) вольфраму."

Дослідження поверхневої дифузії ізотопів атомарного водню на грані (110)W ґрунтувалось на вивченні кінетики структурних переходів в плівках атомарних ізотопів. При вивченні кінетики зондування поверхні проводилось власними електронами провідності підкладки, що включало руйнування плівок. Суть експерименту полягала ось в чому.

На очищену поверхню зразка напорошувались плівки водню та дейтерію при $T_S = 4,2$ К. Такі, напорошені до насичення, плівки водню та дейтерію відпалювались на протязі 1 сек при все зростаючих температурах аж до температури десорбції атомарних плівок. Таким способом отримані залежності $\Delta R(t)$ для водню та дейтерію відрізняються тільки в температурному інтервалі $T_S < 200$ К. При $T_S > 200$ К їх поведінка співпадає в границях точності експерименту. Встановлено також, що плато в температурному інтервалі 200 К $< T_S < 300$ К відповідає впорядкованим атомарним шарам водню та дейтерію, тому що МО на цій ділянці не змінюється аж до початку часткової десорбції з атомарної плівки.

Через те, що енергія активації впорядкування атомарних водню і дейтерію відрізняється від енергій активації інших можливих проце-

сів, які проходять в адсорбованих плівках ізотопів (дисоціація та десорбція молекул), існує температурний інтервал ($150 \text{ K} < T_S < 200 \text{ K}$), в якому процес структурного впорядкування моношару атомів буде домінуючим, а тому його можна виділити в чистому вигляді і вивчити його кінетику.

Вивчались релаксаційні залежності МО при різних температурах відпалювання плівок (в залежності від системи) відповідно для водню та дейтерію. На середніх і пізніх стадіях релаксації ці залежності з хорошою точністю є експоненційними. Раннім стадіям релаксації (їм відповідає вузька область процесу в часі) може відповідати випаровування молекул, їх дисоціація. Встановлено, що час релаксації процесів впорядкування зменшується з ростом температури відпалювання, а це вказує на активаційний характер дифузії ізотопів атомарного водню. Оцінені енергії активації дифузії процесів впорядкування ($0,33 \text{ eV}$ для водню і $0,35 \text{ eV}$ для дейтерію) і встановлено, що залежність коефіцієнта поверхневої дифузії від температури відповідає закону Арреніуса. Малий ізотопний ефект свідчить про малу різницю в енергії нульових коливань ізотопів, адсорбованих на цій грані, в порівнянні з енергією зв'язку з підкладкою.

Шоста глава. "Кратні осциляції Зондгеймера в пластинах $W(100)$ з атомночистими поверхнями".

Якщо відбивання електронів від поверхні тонкої пластини не є чисто дифузним, то в спектрі осциляцій Зондгеймера з'являються кратні гармоніки, обумовлені вкладом в поверхневу провідність тих електронів, які дифузно розсіялись на поверхні лише після багаторазового дзеркального відбивання, тобто можливі осциляції опору, зв'язані з тим, що електрон набирає ціле число обертів на товщині зразка тільки в результаті декількох відбивань. Теоретично і експериментально досліджені кратні осциляції Зондгеймера в пластинах $W(100)$. За ефект Зондгеймера відповідальні виділені групи носіїв по-

верхні Фермі; в даному випадку — носії перерізу А діркового "октаедра". Фур'є-аналіз зондгеймерівського сигналу і результати теоретичного аналізу в формі простих співвідношень між багатьма параметрами дозволили визначити довжину вільного пробігу та коефіцієнти дзеркальності на атомночистій та до насичення запиленій поверхнях кристалу. Коефіцієнт дзеркальності змінювався в широких межах — від $\rho = 0,3$ до $\rho = 0,7$.

Описана в роботі методика є зручним способом визначення "відбиваючих" властивостей металічної границі для електронів даної, виділеної ефектом Зондгеймера, групи. Вона дозволяє в одному експерименті визначити цілий ряд характеристик, одночасно встановити групу, відповідальних за ефект, частинок.

Особливо перспективним цей метод може виявитися при вивченні впливу способу обробки поверхні і сорту адсорбованих атомів на коефіцієнт дзеркальності, а також можливої дифузії адсорбованих часточок в приповерхневу область, чи об'єм зразка.

Сьома глава. "Дослідження системи $D_2-W(100)$ з допомогою гальваноманітних розмірних явищ".

Перший з використаних методів (статичний скін-ефект) є інтегральним, тому що в цьому випадку зондування поверхні зразка проводиться всіма групами електронів на поверхні Фермі, в другому методі (осциляції Зондгеймера) поверхня досліджується виділеними групами носіїв на поверхні Фермі, з максимальним зміщенням вздовж магнітного поля за циклотронний період (електрони опорних точок F на сферіадах електронного "валета" і дірки на поясах перерізів А діркового "октаедра" поверхні Фермі). З відношення амплітуд кратних гармонік в спектрі осциляцій Зондгеймера можна визначити коефіцієнти дзеркальності для виділених груп електронів. Вони, у випадку атомночистої поверхні, складають $\rho_\alpha = 0,6$ для електронів опорних точок F і $\rho_\beta = 0,22$ для дірок на перерізі А "октаедра". Така

велика різниця між ними зв'язана з тим, що для електронів опорної точки F можливі тільки дзеркальні переходи, в той час як для дірок на перерізі А "октаедра" можливі переходи в стани на електронному "валеті" і вертикальні без зміни K_{\parallel} , які приводять до суттєвого зменшення коефіцієнта дзеркальності. Із збільшенням поверхневої концентрації дейтерію при $T_S = 4,2$ К коефіцієнти дзеркальності обох груп зменшуються, досягають мінімуму при цій же концентрації адсорбата, яка відповідає мінімуму МО, потім знову збільшуються і при великих покриттях мають значення, близькі до тих, що характерні для чистої поверхні. Якісних змін у співвідношенні між імовірностями дзеркального відбивання для різних груп електронів не відбувається. Це дозволяє зробити висновок, що виникнення впорядкованих поверхневих структур, відмінних від структури підкладки, в процесі низькотемпературної адсорбції дейтерію не відбувається.

При відпалі напорошених до насичення плівок дейтрію картина різко змінюється. Найбільш суттєві зміни відбуваються в області температур $415 \text{ К} < T_S < 515 \text{ К}$ і характеризуються такими особливостями. По-перше, характер зміни $R(T_S)$ в даній області температур для двох орієнтацій магнітного поля ($H \parallel n$ і $H \perp n$) якісно різний, не є взаємнооберненим, що свідчить про "вмикання" або "вимикання" одного або декількох каналів електронно-діркових переходів; по-друге, в спектрі осциляцій спостерігається суттєвий перерозподіл відносних вкладів від електронів "валета" і дірок "октаедра".

Ця різниця пояснюється утворенням на поверхні впорядкованої надструктури з періодом $a_1 = 4a$ в напрямку $\langle 10 \rangle$ (a — постійна ґратки нереконструйованої грані (100)) або з періодом $a_2 = 5a$, які спостерігалися раніше [18,19] і приводять до виникнення нових каналів когерентного відбивання.

Як показує аналіз поверхні Фермі, виникнення першої із цих структур "вмикає" нові канали переходів для електронів опорних то-

чок F , що суттєво зменшує імовірність їх дзеркального відбивання, в той час як для дірок на перерізі A виникнення нових недзеркальних каналів не відбувається. До аналогічних наслідків повинно приводити і утворення структури з періодом $5a$.

ВИСНОВКИ.

Основні результати роботи:

1. На прикладі вольфраму та молибдену проведено систематичне експериментальне дослідження статичного скін-ефекту. Показано, що він виникає в ефективно сильних магнітних полях ($\Omega\tau \gg 1$), в чистих зразках металів ($l \gg d$) з ($n_e = n_h$ і $\tau_m \sim \tau_B$). Тут: Ω – циклотронна частота, τ – час релаксації, l – довжина вільного пробігу, d – товщина зразка, n_e – концентрація електронів, n_h – концентрація дірок, τ_m – час власнодолинної релаксації, τ_B – час міждолинної релаксації.

Проведено експериментальне дослідження кратного ефекту Зондгеймера в зразках $W(100)$. Показано, що він обумовлений вкладом в поверхневу провідність тих електронів, які зазнали дифузного розсіювання на поверхні лише після багаторазового дзеркального відбивання.

2. Методи статичного скін-ефекту та кратних осциляцій Зондгеймера, що базуються на дослідженні відбивання власних електронів провідності від поверхні металу, і є неруйнівними, вперше застосовані для дослідження кореляцій між характером розсіювання електронів провідності і атомною структурою поверхні, ролі передадсорбційних станів в формуванні двовимірних впорядкованих хемосорбованих фаз адсорбата, поверхневої дифузії атомарних і молекулярних ізоотопів водню на щільно упакованій грані $(110)W$, процесів перестройки поверхонь металів і можливої дифузії адсорбатів в приповерхневу область або об'єм зразка.

3. Досліджені кореляції між характером розсіювання електронів провідності і атомною структурою поверхні, трансляційна симетрія якої задавалася відповідним підбором симетрії двовимірної адсорбованої плівки. Показано, що трансляційна симетрія поверхневого шару атомів має визначальний вплив на характер розсіювання електронів провідності границею металу. Фізичною причиною такого впливу є дифракція електронів провідності на поверхневій ґратці атомів.

Експериментально встановлено, що розсіювання електронів провідності може бути близьким до дзеркального, якщо поверхня металу зберігає природню трансляційну симетрію об'єму в площині зразка. Це досягається шляхом високотемпературної очистки зразка, або напорошенням плівки адсорбату, що повторює структуру грані підкладки.

4. Показано, що електронно-діркові переходи, що виникають при поверхневому розсіюванні електронів провідності, суттєво зменшують поверхневу провідність в умовах існування статичного скін-ефекту. Такі переходи можливо "вимикати" або "вимиикати" відповідним підбором трансляційної симетрії адсорбованої плівки.

5. Адсорбція ізотопів водню на щільно упакованій грані (110)W і Mo при низьких температурах включає в себе стадію проміжних (extrinsic) станів. Доведено, що міграція адсорбованих молекул, що знаходяться у цих станах, по другому шарі над хемосорбованими частинками, приводить до утворення впорядкованих двовимірних кластерів на поверхні зразка. Кінетика утворення цих кластерів досліджена з допомогою методу статичного скін-ефекту. Визначені енергії активації цього процесу для всіх досліджених систем. (D_2 -(110)W, $E_a = 73,4 \pm 9,0$ K; H_2 -(110)W, $E_a = 31,0 \pm 6,0$ K; D_2 -(110)Mo, $E_a = 12,7 \pm 2,8$ K; H_2 -(110)Mo, $E_a = 8,9 \pm 1,8$ K).

6. Поверхнева дифузія молекулярних і атомарних ізотопів водню на щільно упакованій грані (110)W при низьких температурах має активаційний характер. Визначені енергії активації дифузії для досліджених систем. Вони складають $0,33 \pm 0,04$ еВ для атомарного водню і $0,35 \pm 0,06$ еВ для атомарного дейтерію. Енергії активації для молекулярних ізотопів наведено в пункті 5.
7. Кінетика утворення двовимірної адсорбованої фази дейтерію на грані (100)W при $T_S = 4,2$ К не включає в себе стадію з участю extrinsic передстанів. Ймовірно, що в кінетиці росту беруть участь рухоми intrinsic стани, що приводить до розвитку "пористої" моношарової структури. Поступова десорбція напорошеної до насичення плівки дейтерію в області температур $415 \text{ К} < T_S < 515 \text{ К}$ приводить до утворення співрозмірної з підкладкою структури.
9. Дослідження осциляцій Зондгеймера дозволило виявити вплив симетрії поверхні на розсіювання носіїв струму різних груп на поверхні Фермі. Результати Фур'є-аналізу кратних осциляцій Зондгеймера при адсорбції D_2 на (100)W вказують на взаємозв'язок між симетрією двовимірної адсорбованої плівки дейтерію і характером розсіювання двох виділених груп носіїв заряду, що формують ефект Зондгеймера, а також на відсутність дифузії адсорбованого дейтерію в приповерхневу область зразка при $T_S = 4,2$ К.

Основні результати дисертації опубліковані в таких роботах:

1. Панченко О.А., Луцишин П.П. // *ЖЭТФ*, 1969, **57**, вып. 11, с. 1555 - 1560.
2. Panchenko O.A., Lutsishin P.P., Ptushinskii Yu.G., Shishkov V.V. *Surf. Sci.*, 1973, **34**, p. 187 - 192.
3. Луцишин П.П., Панченко О.А., Харламов А.А. // *ЖЭТФ*, 1973, **64**, вып. 6, с. 2148 - 1253.

4. Панченко О.А., Луцишин П.П., Птушинский Ю.Г. // *ЖЭТФ*, 1974, **66**, вып. 6, с. 2191 - 2197.
5. Lutsishin P.P., Panchenko O.A., Ptushinskii Yu.G., Katrich N.P. // *Surf. Sci.*, 1975, **47**, p. 681 - 684.
6. Гришин А.М., Луцишин П.П., Остроухов Ю.С., Панченко О.А., // *ЖЭТФ*, 1979, **76**, вып. 4, с. 1325-1341.
7. Луцишин П.П., Находкин Т.И., Панченко О.А., Птушинский Ю.Г. // *Письма в ЖЭТФ*, 1980, **31**, вып. 4, с.599-603.
8. Луцишин П.П., Находкин Т.Н., Панченко О.А., Птушинский Ю.Г. // *ЖЭТФ*, 1982, **82**, вып. 4, с. 1306 - 1317.
9. Луцишин П.П., Находкин Т.Н. // *Поверхность*, 1982, №12, с. 68 - 71.
10. Луцишин П.П., Панченко О.А., Сологуб С.В. // *Письма в ЖЭТФ*, 1985, **42**, вып. 6, с. 253 - 255.
11. Луцишин П.П., Панченко О.А., Сологуб С.В. // *Письма в ЖЭТФ*, 1985, **41**, вып. 1, с. 31 - 33.
12. Луцишин П.П., Панченко О.А., Сологуб С.В. // *Поверхность*, 1987, №8, с. 22 - 26.
13. Луцишин П.П., Панченко О.А., Сологуб С.В. // *Изв. АН СССР*, сер. физ., 1988, **52**, №8, с. 1466 - 1470.
14. Ватаманюк В.И., Кундзич А.Г., Луцишин П.П., Панченко О.А., Шпагин В.Ф. // *Поверхность*, 1990, №11, с. 46 - 52.
15. Ватаманюк В.И., Городецкий Д.А., Кундзич А.Г., Луцишин П.П., Мельник Ю.П., Панченко О.А., Усенко В.А., Ясько А.А. // *Поверхность*, 1990, № 1, с. 18 - 26.
16. Kundzich A.G., Lutsishin P.P., Panchenko O.A., Sologub S.V., Shpagin V.F. // *Surf. Sci.*, 1991, **248**, p. 207 - 214.
17. Lutsishin P.P., Panchenko O.A., Shpagin V.F., // *Surf. Sci.*, 1992, **278**, p. 218 - 228.

18. Луцишин П.П., Панченко О.А., Сологуб С.В., Шпагин В.Ф. // *Изв. РАН, сер.физ.*, 1994, **58**, №10, с. 106 - 110.
19. Koval V.F., Lutsishin P.P., Panchenko O.A., Sologub S.V., // *Surf. Sci.*, 1995, **331-333**, p. 1317 - 1322.
20. Koval V.F., Lutsishin P.P., Panchenko O.A., Sologub S.V. // D2-W(100): Adsorption and penetration into volume. Proceedings of the TFPA'94 Conference, Shanghai, 1994, p. 289.

Цитована література

1. Андреев А.Ф., // *УФН*, 1971, **105**, вып. 1, с.113-124.
2. Грин Р.Ф. // В кн.: Поверхностные свойства твердых тел, - М., Мир, 1972, гл. 2, с. 104 - 154.
3. Цой В.С., Колисниченко Ю.А. // *ЖЭТФ*, 1980, **78**, вып. 5, с. 2047 - 2061.
4. Харламов А.А., Панченко О.А., Яковкин И.Н. // *ЖЭТФ*, 1976, **71**, вып. 2(8), с. 760 - 765.
5. Becker O.M., Ben-Shaul. // *Phys. Rev. Lett.*, 1988, **61**, №25, p. 2859 - 2862.
6. Двуреченских В.В., Осовский В.Д., Птушинский Ю.Г., Сукретный В.Г., Чуйков Б.А. // *Письма в ЖЭТФ*, 1991, **54**, вып.1, с. 41 - 43.
7. Gomer R., Wortman R., Lundy R. // *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, №5, p. 1147 - 1164.
8. Азбель М.Я. // *ЖЭТФ*, 1963, **44**, №3, с. 983 - 998.
9. Песчанский В.Г., Азбель М.Я. // *ЖЭТФ*, 1968, **55**, N5, с. 1980 - 1996.
10. Луцишин П.П., Находкин Т.Н., Панченко О.А., Птушинский Ю.Г. // *Письма в ЖЭТФ*, 1980, **31**, вып. 10, с. 599 - 603.
11. Engel T., Nichus H., Bauer E. // *Surf. Sci.*, 1975, **52**, №2, p. 237 - 262.

Луцишин П.П. *Взаимодействие изотопов водорода с основными гранями вольфрама и молибдена при низких температурах (рукопись)*. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.04. - физическая электроника, Институт Физики НАН Украины, Киев, 1996.

Защищается 20 работ по физике поверхности. С помощью методов, основанных на размерных явлениях, в работе исследована корреляция между структурой граничного атомного слоя и характером отражения электронов проводимости от поверхности, роль электронно-дырочных перебросов в поверхностной проводимости, характер поверхностной диффузии изотопов водорода, а также роль предсостояний в образовании двумерных фаз адсорбата.

Lutsishin P.P. *Isotopes of hydrogen on basic faces of tungsten and molybdenum at low temperatures (manuscript)*.

The dissertation advanced for a degree of Doctor of Science (Physica and Mathematics) in the speciality of 01.04.04. Physical Electronics, Institute of Physics NAS of Ukraine, Kiev, 1996.

There are 20 scientific papers, concerning surface science. The correlation between a structure of atomic layer and character of conduction electrons reflection from a surface, the role of electron-hole transfers involving surface conduction, the character of surface diffusion of hydrogen isotopes as well as the role of precursor states in formation of two-dimensional adsorbate phases have been investigated by the techniques based on size phenomena.

Ключові слова: ізотопи водню, вольфрам, молибден, гальваномагнітні розмірні явища, статичний скін-ефект, осциляції Зондгеймера, поверхня Фермі, електронно-діркові переходи, проміжні стани, дифузія.

439684

