

PACS numbers: 63.70.+h, 65.40.De, 68.35.Ja, 68.49.-h, 75.50.Bb, 75.50.Cc, 75.70.Rf

Особливості динаміки атомів у нанорозмірній поверхневій області стопів на основі феромагнетних 3d-металів

М. О. Васильєв

**Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

Дану оглядову роботу присвячено 70-річчю Інституту металлофизики ім. Г. В. Курдюмова Національної академії наук України (1945–2015 рр.). В огляді містяться результати досліджень динамічних характеристик поверхні феромагнетних монокристалічних стопів систем Fe–Ni і Co–Ni у відділі атомної структури та динаміки поверхні. Інтерес до вивчення динамічних властивостей поверхні металів і стопів зумовлено тим, що пояснення багатьох фізичних, хемічних і механічних властивостей поверхні матеріалів та їх макроскопічної поведінки прямо чи побічно пов'язується з розглядом коливного руху поверхневих атомів. Розроблена нова метода комплексної неруйнівної пошарової аналізи з моношаровим розрізненням уможливорює вивчати атомову структуру та фізико-хемічні властивості поверхні, такі як елементний склад і динамічні характеристики (Дебайову температуру, середньоквадратичне зміщення атомів, коефіцієнт термічного розширення та силові константи). Встановлено зміну сил міжатомової взаємодії, що відбувається за фазових перетворень у поверхневих шарах феромагнетних стопів. Магнетне впорядкування спричинює значні зміни як гармонічної, так і ангармонічної компоненти сил міжатомової взаємодії. У свою чергу це приводить до змін коефіцієнта термічного розширення у околі феромагнетної температури Кюрі, а також появи внеску у величини динамічних характеристик, визначених гармонічною складовою. Очевидно, що для поверхні подібні зміни відрізняються від об'ємних внаслідок специфіки розподілу сил міжатомової взаємодії у поверхневих шарах.

This review work is dedicated to the 70th anniversary of the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of National Academy of Sciences of Ukraine (1945–2015). The review reports on the results of investigations of dynamic characteristics of the surface of ferromagnetic single-crystal Fe–Ni and Co–Ni alloys obtained in department of the surface atomic structure and dynamics. Interest in the study of the surface dynamic properties of the metals and alloys is caused by the fact that the

explanation of many physical, chemical, and mechanical properties of the surface materials and their macroscopic behaviour is directly or indirectly associated with the consideration of the vibrational motion of the surface atoms. The developed new method for complex non-destructive layer-by-layer analysis with monolayer resolution allows studying the atomic structure, element composition, and dynamic characteristics (Debye temperature, mean-square displacements of atoms, the coefficient of thermal expansion and the force constants). The change of the interatomic forces occurring during the phase transformations in surface region of the ferromagnetic alloys it determined. Magnetic ordering causes significant changes of both harmonic and anharmonic components of interatomic interaction forces. In turn, this leads to changes of thermal expansion coefficient within the range of ferromagnetic Curie temperature and also to the appearance of a contribution to the dynamic characteristics. It is obvious that these changes in the surface differ from the crystal bulk due to the specific distribution of the interatomic interaction forces in the surface layers.

Данная обзорная работа посвящена 70-летию Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова Национальной академии наук Украины (1945–2015 гг.). В обзоре содержатся результаты исследований динамических характеристик поверхности ферромагнитных монокристаллических сплавов систем Fe–Ni и Co–N в отделе атомной структуры и динамики поверхности. Интерес к изучению динамических свойств поверхности металлов и сплавов вызван тем, что объяснение многих физических, химических и механических свойств поверхности материалов и их макроскопического поведения прямо или косвенно связывается с рассмотрением колебательного движения поверхностных атомов. Разработанный новый метод комплексного неразрушающего послойного анализа с монослойным разрешением позволяет изучать атомную структуру, элементный состав и динамические характеристики (температуру Дебая, среднеквадратичные смещения атомов, коэффициент термического расширения и силовые константы). Установлено изменение сил межатомного взаимодействия, которое происходит при фазовых превращениях в поверхностных слоях ферромагнитных сплавов. Магнитное упорядочение вызывает значительные изменения как гармонической, так и ангармонической компонент сил межатомного взаимодействия. В свою очередь это приводит к изменениям коэффициента термического расширения в окрестности ферромагнитной температуры Кюри, а также появлению вклада в величины динамических характеристик. Очевидно, что для поверхности подобные изменения отличаются от объёмных в силу специфики распределения сил межатомного взаимодействия в поверхностных слоях.

Ключові слова: Дебайова температура, динаміка ґратниці, термічне розширення, коливання атомів, дифракція повільних електронів.

Keywords: Debye temperature, lattice dynamics, thermal expansion, atom vibrations, low-energy electron diffraction.

Ключевые слова: температура Дебая, динамика решётки, термическое расширение, колебания атомов, дифракция медленных электронов.

(Отримано 28 грудня 2015 р.)

1. ВСТУП

Наявність вільної поверхні на межі розділу тверде тіло–вакуум призводить, як відомо, до існування цілого ряду ефектів і явищ, характерних для неї. Очевидно, що вони обумовлені різницею сил міжатомової взаємодії у приповерхневій області і в об'ємі твердого тіла [1–3]. Зацікавленість до вивчення динамічних властивостей поверхні металів та стопів викликана тим, що пояснення багатьох фізичних, хемічних і механічних властивостей поверхні матеріалів та їх макроскопічної поведінки прямо чи посередньо пов'язується з розгляданням коливального руху поверхневих атомів. Такі динамічні параметри, як характеристична Дебайова температура, амплітуда та частота теплових коливань атомів, коефіцієнт термічного розширення відіграють важливу роль у перебігу різних поверхневих процесів і явищ, наприклад, адсорбції, каталізи, дифузії, окиснення, адгезії, кристалізації, тертя та зносу. Знання динамічних характеристик поверхні необхідні також для вивчення особливостей фононних спектрів поверхні і визначених ними електронних, електроакустичних, термодинамічних та інших явищ. Високий інтерес до дослідження динамічних характеристик пояснюється й тим фактом, що за їх допомогою можливо одержати інформацію про характер, направлення і пошаровий розподіл сил міжатомової взаємодії. Великий практичний та науковий зиск представляє зміна величини сил міжатомової взаємодії між самими верхніми та більш глибоко залеглими шарами. Саме різниця між гармонічними та ангармонічними складовими цих сил призводить до цілого ряду чисто «поверхневих» ефектів: релаксації і реконструкції, поверхневих фазових перетворень і сегрегації та інших.

Стосовно чистих металів (без домішок), то ці питання детально розглянуто в монографії М. О. Васильєва [4]. Що стосується робіт з дослідження динамічних характеристик поверхні стопів, то їх досить мало. Відхил від прямих Дебая–Валлера було виявлено, наприклад, експериментально у високотемпературній області в роботі [5] для стопу Cu_3Au (грань (100)). Відхил від прямолінійної залежності $\lg I_{\text{hk}} = f(T)$ у сторону менших інтенсивностей спостерігався, починаючи з температури близько 600 К. При $\cong 660$ К інтенсивність рефлексу падала до нуля. Стоп Cu_3Au має точку фазового перетворення лад–безлад при 663 К. Вище цієї температури стоп розупорядкований. Це уможливило авторам [5] пояс-

нити одержані результати на основі теоретичних розрахунків [6], у яких були передвіщені подібні відхилення за рахунок збільшення ролі ангармонізму коливань по мірі підходу до точки фазового переходу. Так у роботі [5] досліджено значення θ_D за різних значень первинних електронів E_0 для стопів Cu_3Au . Існують роботи по динамічним властивостям поверхні складних речовин, наприклад, ZnO [7], BaTiO_3 [8, 9], SiO_2 [10], лужногалоїдних кристалів [11] та інші. У цих випадках на результати вимірів можуть істотно впливати процеси зміни структури та складу поверхні з підвищенням температури, а також зарядка діелектричних кристалів та фазові перетворення. Розрахунки методом молекулярної динаміки для AlCu_3 , Al і Cu показали, що зі збільшенням кількості вакансій у ґратниці відбувається зниження Дебайової температури за лінійним законом [12]. Міряння зміни дифракції повільних електронів (ДПЕ) інтенсивності Бреґґового піку від температури дозволило одержати величину поверхневої Дебайової температури для квазикристалу $\text{Al}_{72}\text{Pd}_{21}\text{Mn}_7$ [13]. Вона в 1,5–2 рази нижче об'ємного значення.

Відділ атомової структури і динаміки поверхні Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України здійснив істотний внесок у розвиток метод низькоенергетичної електронної спектроскопії для вивчення атомово чистих поверхонь перехідних металів, стопів і сполук на їх основі. Роботи з комплексного дослідження атомової та електронної структури, а також динаміки атомів у поверхневих шарах металевих стопів є піонерськими як в Україні, так і за кордоном. Принципово важливим досягненням відділу є одержання пошарових характеристик тонкої перехідної області між самою верхньою атомовою площиною та об'ємними ґратницями. Саме результати досліджень динамічних характеристик поверхні феромагнетних монокристалічних стопів і містяться у данім огляді.

2. МАТЕРІЯЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

Досліджено наступні зразки феромагнетних монокристалічних стопів систем Fe-Ni і Co-Ni : FeNi_3 (100), (110) і (111); Fe_3Ni (100), (110) і (111); CoNi_3 (100), (110) і (111); $\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}$ (100), (110) і (111); $\text{Co}_{0,65}\text{Ni}_{0,35}$ (100), (110) і (111). Методику одержання атомарно-чистих поверхонь зразків стопів детально описано в монографіях [14, 15]. Експериментальна установка для проведення пошарової аналізи характеристик поверхні стопів представляє собою двокамерну надвисоковакуумну комбіновану установку, яка уможливорює проводити пошарову аналізу як руйнівними, так і неруйнівними методами, а також дослідити вплив зовнішніх факторів на фізико-хімічний стан поверхні в поверхневих

шарах металів і стопів [16–21]. Даний прилад уможлиблює досліджувати поверхню методом дифракції повільних електронів (ДПЕ), Оже-електронної спектроскопії (ОЕС) і спектроскопії характеристичних втрат енергії електронів (СХПЕЕ). Нова метода комплексної неруйнівної пошарової аналізи з моношаровим розрізненням уможлиблює вивчення атомової структури й фізико-хімічних властивостей поверхні, таких як елементний склад і динамічні характеристики (Дебайової температури, середнього квадратичного зміщення атомів, коефіцієнта термічного розширення та силових констант).

2.1. Методика визначення теплових коливань кристалічної ґратниці

Відомо, що величина інтенсивності дифракційних рефлексів може бути коректно розрахована з використанням динамічної теорії ДПЕ [22, 23], яка враховує процеси багаторазового розсіяння електронних хвиль та відповідні фазові зсуви. Втім проведення таких розрахунків з урахуванням можливої пошарової варіації неструктурних параметрів (наприклад, врахування залежності $\theta_D(Z)$) в теперішній час майже технічно неможливо. Ще більш складною задачею в такій теорії є пошарове врахування термічного розширення $\alpha(Z)$ чи вплив структурної досконалості, тобто залежності від глибини статичного фактору Дебая–Валлера.

Тому більшість робіт у визначенні вказаних параметрів проведено у рамках кінематичної теорії ДПЕ. При цьому використовуються наближені модельні залежності відносно змін інтенсивності рефлексів від деяких зовнішніх факторів, наприклад температури T [15] чи дози опромінення D [23]. В роботі [24] проведено розрахунок інтерференційної функції у кінематичному наближенні за методом Дарвіна з урахуванням експоненціального затухання електронного пучка по глибині. Аналіза одержаного виразу дозволила визначити всі основні характеристики дифракційної картини: положення максимумів та мінімумів, напівширину рефлексів, контраст картини. Той факт, що зі збільшенням енергії електронів, а відповідно і глибині зондування, величини зазначених параметрів наближуються до значень, що характерні для об'ємного матеріалу, однозначно вказує на усереднення експериментальних даних по шару все більшої товщини [15, 25].

В силу сказаного вище є оправданим використання розробленої процедури відновлення пошарової інформації для інтерпретації результатів дослідження динамічних характеристик, ангармонічних ефектів та статичних порушень методом ДПЕ в рамках кінематичного наближення. Тоді інтенсивність рефлексу для аналізу динамічних характеристик записується як

$$\tilde{I}(Z, T) = I_0 e^{-2M(Z)}, \quad (1)$$

де величина I_0 є вихідною інтенсивністю рефлексу за кімнатної температури, а експонента $\exp\{-2M(Z)\}$ — залежний від глибини фактор Дебая–Валлера.

Якість пошарового відновлення фізичних характеристик визначається, в першу чергу, точністю вимірювання експериментальних залежностей. Тоді експериментальні криві $I(T)$ усереднювалися по множині вимірювання, які проведені при різних поляричних кутах падіння пучка, що дозволило усунути вклад динамічного розсіяння. В усіх випадках проводилося коректне врахування фону під рефлексом [16].

Особливий інтерес дана метода представляє в поєднанні з розробленою методом спектроскопії енергетичних зсувів (СЕЗ) рефлексів ДПЕ [58]. Дана метода заснована на автоматичній настройці енергії первинного пучка за максимумом інтенсивності рефлексу [20]. Характеристикою, яку реєструємо, є залежність величини зсуву енергетичного положення (спектр енергетичного зсуву) від будь-якої зовнішньої дії, наприклад від температури кристалу. Точність і чутливість методи уможливорює реєструвати зміщення піку на 0,01 еВ, тобто зміну постійної ґратниці на 0,005–0,05%. Зміщення піку за рахунок можливої зміни роботи виходу поверхні враховується шляхом віднімання з кривої СЕЗ залежність зміни КРП між зразком и катодом пушки. Таким чином, в даній роботі було проведено кількісне пошарове дилатометричне дослідження приповерхневої області при термічному впливі й фазових перетвореннях. Оскільки у кінематичному наближенні зміну постійної ґратниці Δd пов'язано зі зміщенням енергії максимуму E_0 відношенням

$$\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta E}{2E_0}, \quad (2)$$

то можна одержати наступну систему рівнянь:

$$\Delta d_j = \sum_{i=1}^N P_{ij} \Delta \tilde{d}_i, \quad (3)$$

де P_{ij} — коефіцієнти вагової матриці, а $\Delta \tilde{d}_i$ є шукана величина.

Зокрема, при дослідженні профілю коефіцієнтів термічного розширення $\alpha_{\perp} = (1/d)(\Delta d/\Delta T)$ по спектрах енергетичних зміщень дифракційних максимумів різних порядків система рівнянь

$$\alpha_{\perp j} = \sum_{i=1}^N P_{ij} \tilde{\alpha}_{\perp i} \quad (4)$$

безпосередньо уможливорює одержати залежність α_{\perp} від глибини

Z . Коефіцієнти вагової матриці при нормальному падінні и дослідженні рефлексу (00) мають вигляд:

$$P_{ij} = \frac{2}{\lambda_j} \int_{z_{i-1}}^{z_i} \exp\left[-\frac{2Z}{\lambda_j}\right] dZ. \quad (5)$$

Тут враховано те, що при пружньому відбиванні електрон до виходу у вакуум має пройти «подвійний» шлях — вглиб зразка й назад до поверхні [26].

Таким чином, розроблена метода кількісної пошарової дилатометрії приповерхневої області монокристалів відкриває нові можливості при дослідженні термічного розширення, фазових перетворень, впливу зовнішніх дій на атомову структуру приповерхневого шару за рахунок багаторазового збільшення точності і пошарового розрізнення в порівнянні з традиційною методикою.

Як було сказано вище, співставлення експериментальних результатів, які одержані при різних значеннях E_0 , із довжиною вільного пробігу електронів при заданому значенні енергії дозволяє одержати лише якісні, оціночні відомості щодо пошарового розподілу досліджуваного параметра. Тому нами було розроблено методу відновлення пошарової інформації розподілу динамічних характеристик поверхневих атомів із експериментальних результатів, що одержані за допомогою ДМЕ [4, 27]. Слід відразу ж відмітити, що більшість результатів, які приводяться у даному огляді, а також в роботах інших авторів, одержано при дослідженні температурної залежності інтенсивності дзеркально-відбитого рефлексу (00) — $I_{00}(T)$. У цьому випадку інформацію про теплові коливання атомів одержують у напрямку, перпендикулярному до поверхні. Тому використовується символ \perp (θ_{\perp} , $\langle U_{\perp} \rangle^2$). Вектор розсіяння буде направлений перпендикулярно до поверхні кристала й при кутах падіння первинних електронів близьких до нормалі $|\mathbf{S}| \approx 2|\mathbf{K}|$.

3. ПОШАРОВИЙ РОЗПОДІЛ ДЕБАЙОВОЇ ТЕМПЕРАТУРИ

У випадку стопів задача дослідження динамічних характеристик поверхневих шарів дещо ускладнюється. По-перше, у процесі теплових коливань приймають участь два типи атомів (для бінарних стопів), які мають різні маси, а тому, й коливальні спектри. По-друге, зміна складу при нагріванні приводить до перерозподілу атомів, а отже, й до зміни коливального спектру стопу в цілому. Для врахування різниці мас компонентів стопів вводиться поняття ефективної маси центру розсіяння. Вплив поверхневої сегрегації на динамічні параметри стопів має особливий інтерес і

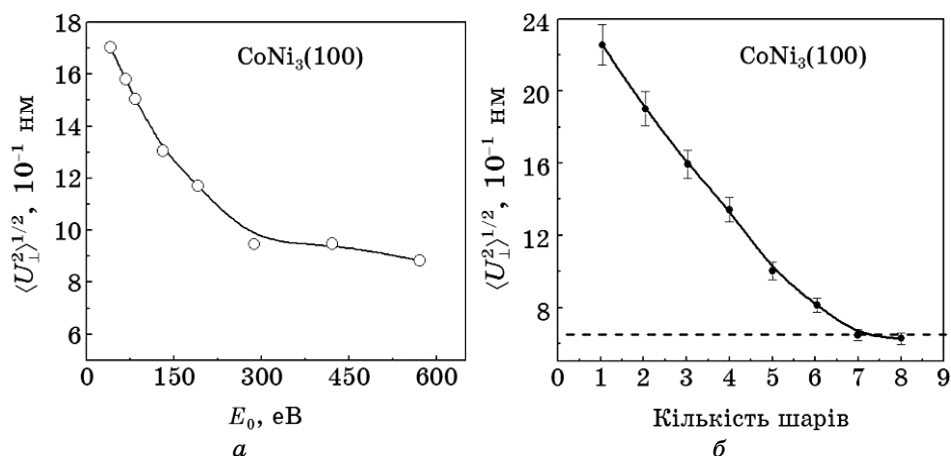


Рис. 1. Результати розрахунку $\langle U_{\perp}^2 \rangle^{1/2}$ для поверхні стопу CoNi₃(100): (а) одержані безпосередньо з експериментальних даних за різних значень первинних електронів E_0 ; (б) відновлені з експериментальних даних неруйнівною методом пошарової аналізи, де пунктиром позначено $\langle U_{o_0}^2 \rangle^{1/2}$ для об'єму кристалу.¹

може бути вивчений завдяки використанню методів пошарової неруйнівної аналізи як динамічних характеристик, так і складу, що дозволяють одержати результати, які можна порівнювати із моношаровим розрізненням.

Відновлення пошарового розподілу динамічних параметрів, які характеризують поверхню стопів, проводилося детально методами, які описані у [4, 28–30]. Як приклад, на рис. 1 показано залежність середнього квадратичного зміщення атомів (СКЗ), $\langle U_{\perp}^2 \rangle^{1/2}$, від енергії первинних електронів E_0 , $\langle U_{\perp}^2 \rangle^{1/2}(E_0)$, що реєструється експериментально (рис. 1, а), а також відновлена за цими даними залежність $\langle U_{\perp}^2 \rangle^{1/2}$ (рис. 1, б), для стопу CoNi₃(100). Результати пошарового дослідження параметра $\theta_{D\perp}$ по нормалі до поверхні для стопів Fe–Ni й Co–Ni містить рис. 2. З результатів, приведених на рис. 2 для стопів Fe–Ni та Co–Ni, слідує, що зміни параметра $\theta_{D\perp}$ сконцентровані у перших 3–4-х атомових шарах. Значення $\theta_{D\perp}$ для кожного поверхневого шару зменшується зі збільшенням концентрації Кобальту, причому залежність $\theta_{D\perp}(c_{Ni})$ має монотонний характер (рис. 3). Починаючи з п'ятогошостого атомового шару, $\theta_{D\perp}$ набуває постійного значення, яке близьке за величиною визначеного Рентгеновими методами. Слід відмітити, що значення $\theta_{D\perp}$ на рис. 3 й 4 відповідає $T = 300$ К. Результати пошарового відновлення параметра $\theta_{D\parallel}$ для грані (100) стопів FeNi₃, CoNi₃ і CoNi подано на рис. 4.

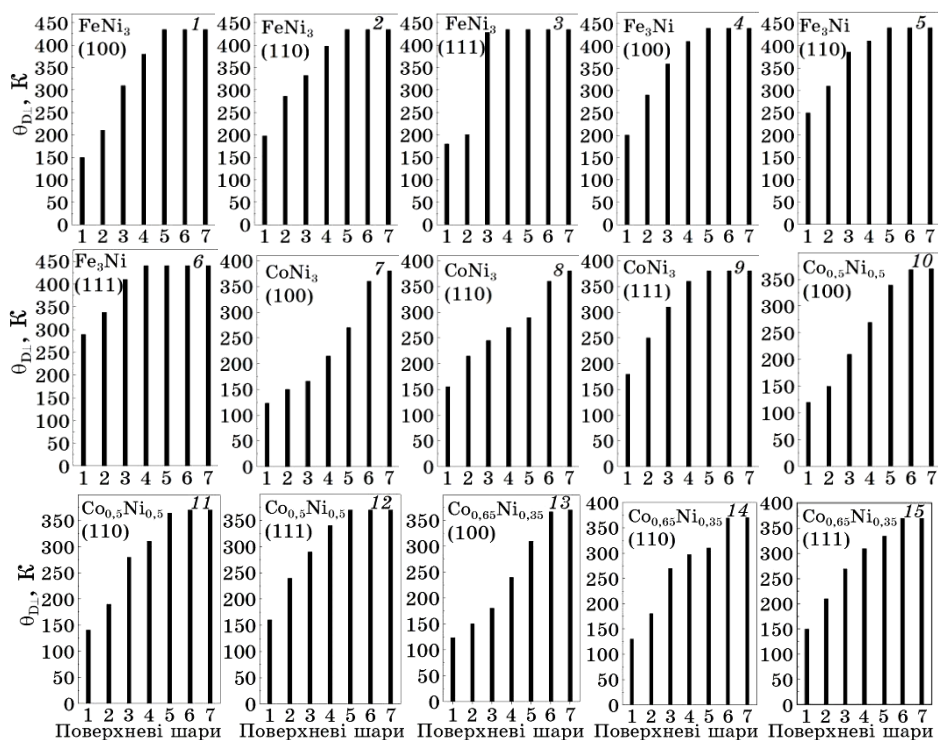


Рис. 2. Пошаровий розподіл Дебайової температури $\theta_{D\perp}$ для стопів Fe–Ni (1–6) і Co–Ni (6–15).²

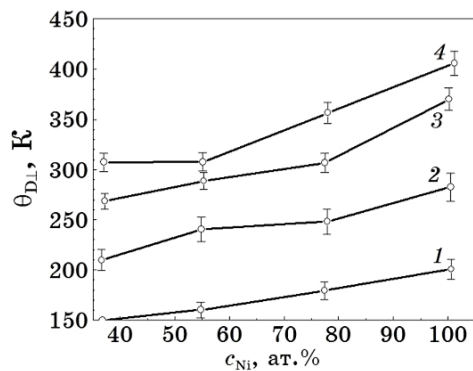


Рис. 3. Значення $\theta_{D\perp}$ у перших 4-х поверхневих шарах грані (111) зразків Ni, CoNi₃, Co_{0.5}Ni_{0.5}, Co_{0.65}Ni_{0.35}.³

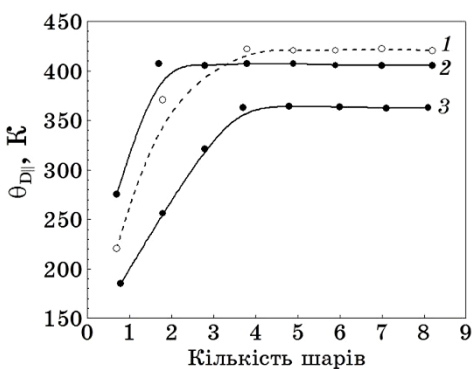


Рис. 4. Пошаровий розподіл параметра $\theta_{D\parallel}$ для грані (100) в стопках FeNi₃ (1), CoNi₃ (2), Co_{0.5}Ni_{0.5} (3).⁴

4. МАГНЕТНИЙ ВНЕСОК У ДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНІ СТОПІВ

Дослідження температурної залежності інтенсивності дифракційних рефлексів $I_{hk}(T)$ у випадку феромагнетних стопів уможливило відкриття ряду цікавих ефектів [4, 31, 32]. Для досліджених стопів навколо феромагнетної температури Кюрі T_c спостерігалась стрибкоподібна зміна інтенсивності, що раніше мала місце для монокристалів чистих феромагнетних металів [33–35]. Ці дослідження стали можливими тільки завдяки використанню модуляційних методик, що значно розширюють температурний діапазон мірянь. На рисунку 5 зображено залежності величини $I(T) = I_{00}(T)/I_{00}(300)$ для грані (100) монокристалів стопів. З рисунка видно, що максимум немонотонності чітко співпадає із температурою T_c . При збільшенні E_0 інтенсивність максимуму значно падає, і при $E_0 > 200$ еВ його зареєструвати не вдалося. Положення даного максимуму за шкалою температури не залежало від величини E_0 . Даний ефект спостерігався лише для Бреґгових максимумів, а максимуми багаторазового відбивання монотонно зменшувались із зростанням температури без будь-яких особливостей поблизу T_c .

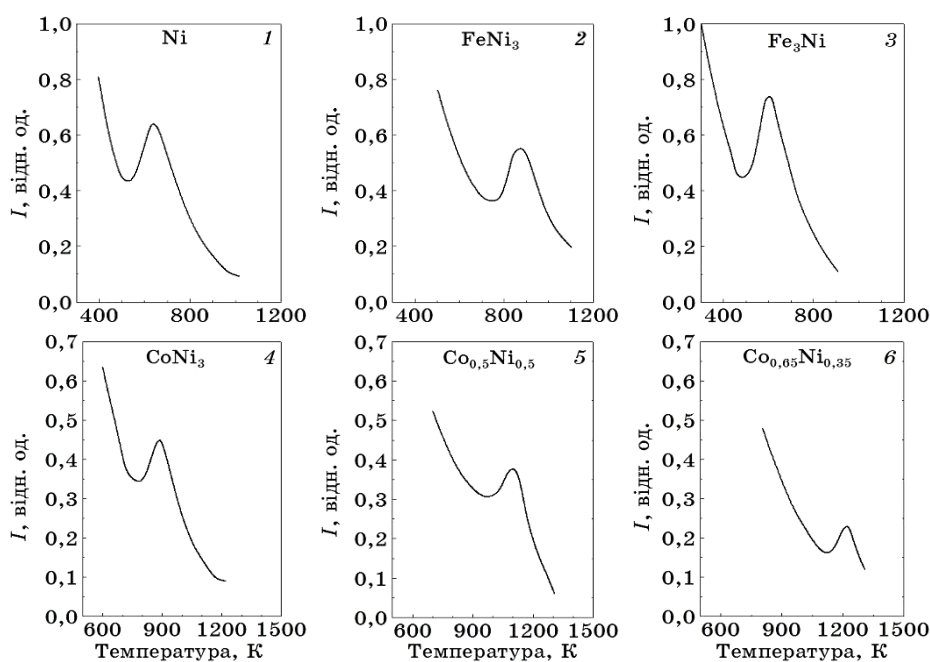


Рис. 5. Залежність від температури відносної зміни інтенсивності $I(T) = I_{00}(T)/I_{00}(300)$ дифракційного рефлексу I_{00} для монокристалів стопів Fe–Ni і Co–Ni, орієнтованих вздовж грані (100).⁵

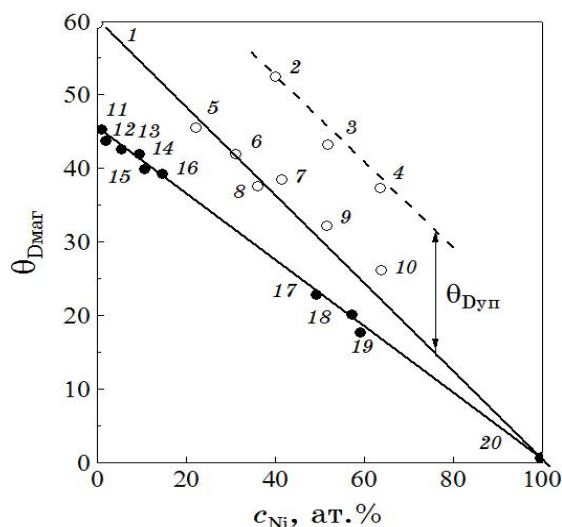


Рис. 6. Залежності внесків у Дебайову температуру магнетного й атомового упорядкувань θ_{Dmag} і $\theta_{Dуп}$ (відповідно) від концентрації c_{Ni} для: 1 — Fe(100); 2 і 7 — FeNi₃(110); 3 і 9 — FeNi₃(100); 4 й 10 — FeNi₃(111); 5, 6 і 8 — Fe₃Ni(110), (100) і (111); 11–16 — Co_{0,5}Ni_{0,5} і Co_{0,65}Ni_{0,35}; 17 — CoNi₃(100); 18 — CoNi₃(110); 19 — CoNi₃(111); 20 — Ni(100).⁶

Немонотонна зміна інтенсивності дифракційних рефлексів навколо T_c розбиває пряму Дебая–Валлера на дві ділянки, кожна із яких дозволяє розрахувати значення θ_D (або $\langle U^{1/2} \rangle$) у феромагнетному θ_{Df} , або парамагнетному θ_{Dp} станах даного зразка. Це уможливорює визначення величини внеску обмінних взаємодій у гармонічну складову сил міжатомової взаємодії, Δ_{mag}^i , шляхом розрахунку параметра θ_{Dmag} (для кожного атомового шару i). У випадку стопів спостерігається така картина — обидві ділянки прямої Дебая–Валлера розташовані під деяким кутом одна до одної. Результати розрахунків значень θ_{Dmag} приведено на рис. 6. По мірі збільшення концентрації Co на поверхні (рис. 6) величина θ_{Dmag} збільшувалась від значення 15 К для стопу CoNi₃(111) до значення 45 К для Co_{0,5}Ni_{0,5}(100), саме у цьому випадку поверхня стопу практично повністю покривалася шаром кобальту за рахунок термостимульованої сегрегації [29].

Слід відмітити, що зміни цього параметра сконцентровані у перших двох–трьох атомових шарах, що підтверджує припущення про чисто «поверхневу» природу даного ефекту. Як і у попередніх випадках, ці зміни є найбільш вираженими для граней з меншим значенням Z . Порівняння одержаних даних для стопів Fe–Ni і Co–Ni (рис. 6) показує, що в обох випадках залежності $\theta_{Dmag}(c_{Ni})$ мають прямолінійний характер.

5. АНГАРМОНІЗМ ТЕПЛОВИХ КОЛИВАНЬ

5.1. Коефіцієнт теплового розширення

Вивчення пошарового розподілу коефіцієнта α_{\perp} у приповерхневій області стопів Fe–Ni було проведено за методикою, описаною в монографії [4, 36–40]. Необхідно відмітити, що у випадку стопів процеси теплового розширення поверхні залежать від декількох факторів. Першим і основним, як і у випадку чистих металів, є ангармонізм у коливальному спектрі атомів. До других причин необхідно віднести ефекти поверхневої сегрегації, що призводить до перерозподілу атомів, які мають різні радіуси, фазові перетворення, такі як атомове й магнетне впорядкування, які призводять як до зміни щільності атомової упаковки, так і до процесів магнетострикції. Оскільки даний розділ присвячено дослідженню пошарового розподілу силових констант, у ньому будуть розглянуті ефекти теплового розширення поверхневих шарів, які обумовлені лише ангармонізмом теплових коливань. Це досягається шляхом вибору температурного діапазону ΔT досліджень, у якому відсутні процеси сегрегації, а також фазові перетворення. Використання модуляційних методик уможливило значно розширити температурний діапазон досліджень, а отже стало можливим дослідження впливу різних механізмів на теплове розширення.

Використання методики пошарового відновлення, дозволило отримати профілі розподілу коефіцієнта α_{\perp} для стопів Fe–Ni і Co–Ni. На рисунку 7 представлено залежності α_{\perp} для сімох атомових шарів стопів Fe–Ni і Co–Ni, які орієнтовані повздовж граней (100) і (111). Як видно з даного рисунка, помітні зміни коефіцієнта α_{\perp} у стопах Fe–Ni і Co–Ni проходять у чотирьох–п'ятьох поверхневих шарах, як і у випадку чистого Ni [4]. Однак форма концентраційного профілю у різних стопів помітно відрізняється. Так, для всіх стопів, крім FeNi₃ і CoNi₃, які орієнтовані повздовж грані (100), пошаровий розподіл коефіцієнта α_{\perp} має монотонний вигляд. Для стопу FeNi₃(100) цей профіль має вигляд, затухаючої з глибиною осциляції, а для CoNi₃(100) спостерігається один мінімум у другому і третьому атомових шарах. Цей ефект пов'язано з особливостями пошарового розподілу складу і констант магнетострикції у цих стопах і детально розглянуто нижче.

5.2. Релаксація міжплощинних відстаней поверхневих шарів, спричинена магнетострикційними процесами

Дослідження процесів теплового розширення поверхневих шарів стопів Fe–Ni і Co–Ni уможливило встановити, що знак і величина енергетичного зміщення дифракційних рефлексів ΔE залежать

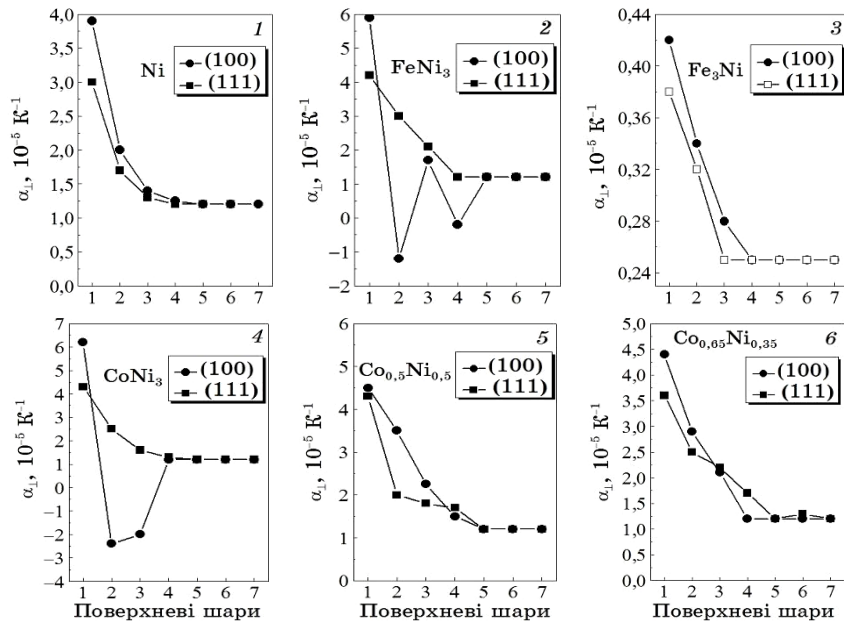


Рис. 7. Залежності коефіцієнта теплового розширення α_{\perp} для семи атомових шарів стопів CoNi₃ і CoNi, орієнтованих вздовж грані (100).⁷

не тільки від їх складу, але й орієнтації. Особливий інтерес представляє дослідження залежності ΔE для стопів Fe₃Ni. За своїм складом поверхня даного стопу близька до інвару (65% Fe). Так для грані (100) після завершення процесів сегрегації концентрація Fe на поверхні складала 67 ат.%. Як відомо, для інварних стопів процеси магнетострикції й теплового розширення компенсують один одного, завдяки чому постійна ґратниці практично не залежить від T . При вимірах величини ΔE для цього стопу було виявлено дуже слабку залежність параметра ΔE від температури, лише в області $T_c \cong 600 \text{ K}$ його величина помітно змінювалась, енергія дифракційного максимуму зменшувалась. Для FeNi₃ було одержано інший знак ефекту: при переході від феромагнетного до парамагнетного стану енергія максимуму інтенсивності збільшувалась. Зміна знаку ефекту при переході від Ni до його стопів з Fe, а також орієнтаційні залежності дозволили зв'язати енергетичне зміщення максимумів на кривих $I_{00}(E_0)$ при переході через точку Кюрі з магнетострикційними процесами.

Численні експерименти, проведені для об'єму феромагнетиків, показують, що в області T_c проходить зміна їх довжини за рахунок магнетострикційних процесів. Для масивних феромагнетиків ці величини невеликі і складають звичайно $\Delta l/l \cong 10^{-5} - 10^{-6}$ при переході від температур вище T_c до кімнатної. Величину енерге-

тичного зсуву E_0 було визначено з точністю $\pm 0,01$ еВ, використовуючи можливості методи ДПЕ [4, 16–19] Це дозволило, використовуючи методу пошарового відновлення коефіцієнта α_{\perp} , детально дослідити процеси термічного розширення поверхні даних систем в області T_c . Результати цих досліджень для грані (100) чистого Ni, а також Fe–Ni і Co–Ni містить рис. 8.

У всіх випадках залежність $\alpha_{\perp}(T)$ можна умовно розбити на три ділянки: до і після T_c величина слабо залежить від температури, в області T_c спостерігається аномальна зміна величини α_{\perp} , яке має для кожного зразка свою характерну форму. Так, для грані (100)Ni характерно не тільки дуже сильне (на три порядки величини) збільшення α_{\perp} в області T_c , але й наявність ділянки «від'ємного» теплового розширення вище T_c . На відміну від чистого Ni, його стопи із Залізом і Кобальтом (FeNi_3 і CoNi_3) характеризуються наявністю ділянки тільки з «від'ємним» тепловим розширенням в області T_c , причому, для стопу $\text{CoNi}_3(100)$ максимальна величина цього ефекту у два рази більше. Склад стопу $\text{Fe}_3\text{Ni}(100)$ близький до інварного, тому він характеризується дуже малим значенням коефіцієнта α_{\perp} , його слабою температурною залежністю й дуже невеликою амплітудою стрибка в області T_c (рис. 8). Для стопів $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ і $\text{Co}_{65}\text{Ni}_{35}$, орієнтованих повздовж грані (100), форма й величина ділянки з «від'ємним» значенням

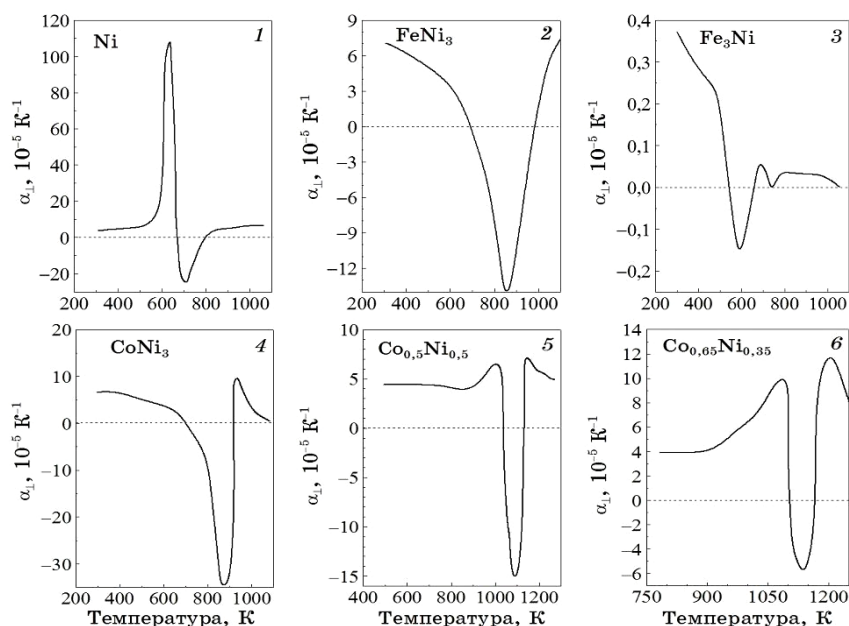


Рис. 8. Аномалія змін коефіцієнта термічного розширення α_{\perp} для першого атомового шару грані (100) у стопях Co–Ni та Fe–Ni.⁸

α_{\perp} подібні до тих, що й для стопу $\text{CoNi}_3(100)$.

Дані результати можна пояснити наступним чином. При збільшенні температури твердого тіла відбувається зміна величин гармонічної і ангармонічної складової сил міжатомової взаємодії, що в свою чергу, відповідно визначає ефект теплового розширення, який характеризується коефіцієнтом α_{\perp} . Однак, у випадку феромагнетних матеріалів, в області T_c з'являються додаткові магнетострикційні сили, які різко змінюють відстань між атомами. На рисунку 9 зображені залежності констант магнетострикції Λ від орієнтації і складу стопу систем Fe–Ni і Co–Ni. Константи Λ виявляють сильну анізотропію, а також залежність від концентрації Ni у даному стопі. Для стопів Fe–Ni константи $\Lambda_{110} < \Lambda_{100}$ і Λ_{111} змінюють свій знак при значенні $c_{\text{Ni}} \cong 82\text{--}85$ ат.%; отже, для стопів FeNi_3 вони завжди додатні, тому довжина зразка повинна зменшуватись (значення Λ для кожного зразка показані точками на рис. 8). Аналогічну тенденцію має константа Λ_{100} для стопів Co–Ni. Отже, наявність ділянок з «від'ємним» значенням α_{\perp} на залежностях $\alpha_{\perp}(T)$ можна пояснити магнетострикційними процесами, що мають місце в стопах FeNi_3 , CoNi_3 , $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ і $\text{Co}_{0,65}\text{Ni}_{0,35}$, орієнтованих повздовж грані (100). На користь цього припущення свідчать дані залежності $\alpha_{\perp}(T)$ для $\text{Ni}(100)$ [4]. Від'ємний знак Λ_{100} приводить до збільшення розмірів зразка, а отже, й до різкого збільшення коефіцієнта α_{\perp} . Для стопів Fe_3Ni , які мають інварний склад, процеси теплового розширення і магнетострикції практично компенсують один одного, тому значення коефіцієнта

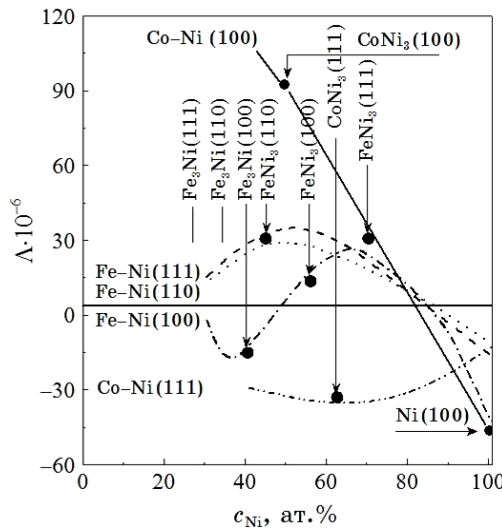


Рис. 9. Значення константи магнетострикції (Λ) для різних граней і концентрацій Нікелю (c_{Ni}) в стопах Fe–Ni і Co–Ni.⁹

α_{\perp} і амплітуди стрибка в області T_c цих стопів значно менші за відповідні величини для інших зразків.

Так, у випадку стопу $\text{CoNi}_3(100)$ перший атомовий шар змінює свій склад в області температури $T_c = 892 \text{ K}$ ($600 \text{ K} < T < 900 \text{ K}$) від $c_{\text{Ni}}^1 = 90 \text{ ат.}\%$ до $c_{\text{Ni}}^1 = 20 \text{ ат.}\%$, а другий від $c_{\text{Ni}}^2 = 85 \text{ ат.}\%$ до $c_{\text{Ni}}^2 = 40 \text{ ат.}\%$. Константа Λ_{100} у цьому діапазоні концентрацій змінює свій знак, що і приводить до появи «від'ємного» значення коефіцієнта α_{\perp} . Аналогічна картина і з третім та четвертим атомовим шарами. Так, у вказанім температурнім діпазоні, концентрація Нікелю в них змінюється від $c_{\text{Ni}}^3 = c_{\text{Ni}}^4 = 75 \text{ ат.}\%$ до значення $c_{\text{Ni}}^3 = 50 \text{ ат.}\%$ і $c_{\text{Ni}}^4 = 60 \text{ ат.}\%$. Отже, при переході від другого до третього шару константа α_{\perp}^3 також змінює свій знак. Однак, цей ефект, мабуть, не такий значимий, як для першого-другого шару, і отже, призводить лише до зменшення «від'ємного» значення коефіцієнта α_{\perp}^3 для третього шару у порівнянні з α_{\perp}^2 . Усі інші атомові шари мають склад, який відповідає «від'ємному» значенню коефіцієнта Λ_{100} і тому аномалій не проявляють.

Подібною, але складнішою, є ситуація зі стопом $\text{FeNi}_3(100)$. Ефект поверхневої сегрегації й атомового впорядкування приводить до формування осцилювального концентраційного профілю і, як наслідок, до значної різниці у складі перших п'ятьох–шістьох атомових шарів. В області $T = 863 \text{ K}$ ($600 \text{ K} < T_c < 900 \text{ K}$) склад першого, другого, третього і четвертого атомових шарів змінюється від $c_{\text{Ni}}^1 = 65 \text{ ат.}\%$, $c_{\text{Ni}}^2 = c_{\text{Ni}}^3 = c_{\text{Ni}}^4 = c_{\text{Ni}}^{06} = 75 \text{ ат.}\%$ до $c_{\text{Ni}}^1 = 0 \text{ ат.}\%$, $c_{\text{Ni}}^2 = 100 \text{ ат.}\%$, $c_{\text{Ni}}^3 = 50 \text{ ат.}\%$, $c_{\text{Ni}}^4 = 90 \text{ ат.}\%$. Дана пошарова осциляція складу Нікелю приводить до зміни знаку магнетострикції при переході від одного шару до другого і, як наслідок, до формування осцилюючого просторового профілю α_{\perp}^i . Безумовно, що описані вище ефекти викликають сильну релаксацію міжплощинної відстані d . Так, як приклад, поблизу T_c величина $\Delta d/d$ для $\text{Ni}(111)$ складає величину $5 \cdot 10^{-2}$, $1,5 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $2,5 \cdot 10^{-3}$ (відповідно) для першого, другого, третього і четвертого атомових шарів. Для шарів, що лежать глибше, величина $\Delta d/d = 2 \cdot 10^{-3}$, що відповідає значенню Λ_{\parallel} для масивних зразків. Для стопу $\text{CoNi}_3(100)$ навколо T_c величина параметра $\Delta d/d$ між першим і другим атомовими шарами стрибкоподібно зменшувалась на $0,12\%$, а між третім і четвертим вона зростала на $0,04\%$. При зникненні спонтанної намагнетованости стопу $\text{FeNi}_3(111)$ відбувалося стрибкоподібне стиснення міжплощинної віддалі між першим і другим атомовим шарами, після чого спостерігалось її незначне збільшення, що пов'язано з тепловим розширенням.

6. ВИСНОВКИ

Запропоновано нову методу комплексної неруйнівної пошарової

аналізи з моношаровим розрізненням, яка уможливорює вивчати атомову структуру й фізико-хімічні властивості поверхні, такі як елементний склад і динамічні характеристики: Дебайова температура, середнє квадратичне зміщення атомів, коефіцієнт термічного розширення.

Виявлено зміну сил міжатомової взаємодії, що відбувається за фазових перетворень у поверхневих шарах феромагнетних стопів. Так магнетне впорядкування спричинює значні зміни як гармонічної, так і ангармонічної компоненти сил міжатомової взаємодії. У свою чергу це приводить до зміни коефіцієнта термічного розширення у межах феромагнетної температури Кюрі, а також до появи внеску у величини динамічних характеристик, визначених гармонічною складовою, — Дебайову температуру і середньоквадратичні зміщення атомів. Очевидно, що для поверхонь стопів подібні зміни будуть відрізнятися від тих, що у їх об'ємах, внаслідок специфіки розподілу сил міжатомової взаємодії у приповерхневих шарах атомів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. С. Г. Калашников, О. И. Замша, *ЖЭТФ*, № 2: 1408 (1939).
2. A. A. Maradudin and J. Melugailles, *Phys. Rev. A*, **133**: 1188 (1964).
3. В. П. Алехин, *Физика прочности и пластичности поверхностных слоёв материалов* (Москва: Наука: 1983).
4. М. А. Васильев, *Структура и динамика поверхности переходных металлов* (Киев: Наукова думка: 1988).
5. V. S. Sundaram and W. D. Robertson, *Surf. Sci.*, **55**: 324 (1976).
6. A. A. Maradulin and P. A. Flinn, *Phys. Rev.*, **129**: 2529 (1963).
7. W. Copel and G. Neuenfeldt, *Surf. Sci.*, **55**: 362 (1976).
8. D. Aberdam and C. Gallbert, *Surf. Sci.*, **27**: 571 (1971).
9. Ю. Я. Томашпольский, Е. Н. Лубин, *Поверхность. Физика. Химия. Механика*, № 8: 120 (1982).
10. В. Ф. Задонцев, Г. К. Зырянов, *ФТТ*, № 10: 3164 (1982).
11. С. А. Князев, Г. К. Зырянов, И. А. Пчелкин, *Успехи физ. наук*, № 1: 73 (1985).
12. B. Romanowski, D. Chrobak, J. Raisanen, and R. Nowak, *Comp. Mater. Sci.*, **109**: 194 (2015).
13. R. Luscher, T. F. Luckiger, M. Erbudak, and A. R. Kortan, *Surf. Sci.*, **532–535**: 8 (2003).
14. В. Т. Черепин, М. А. Васильев, *Методы и приборы для анализа поверхности материалов: Справочник* (Киев: Наукова думка: 1982).
15. M. A. Vasiliev, A. Atrei, U. Bardi, and G. Rovida, *Surf. Sci.*, **478**: 18 (2001).
16. Л. Н. Бабанская, Б. А. Бойко, М. А. Васильев, С. Д. Городецкий, В. Т. Черепин, *Поверхность. Физика. Химия. Механика*, № 5: 76 (1983).
17. Л. Н. Бабанская, М. А. Васильев, С. Д. Городецкий, В. Т. Черепин, *Приборы и техника эксперимента*, № 1: 126 (1984).
18. Л. Н. Бабанская, М. А. Васильев, С. Д. Городецкий, А. С. Филиппов,

- Приборы и техника эксперимента*, № 2: 153 (1984).
19. M. A. Vasiliev and S. D. Gorodetsky, *Vacuum*, **37**: 723 (1987).
 20. М. А. Васильев, С. Д. Городецкий, А. М. Мосейчук, *Приборы и техника эксперимента*, № 4: 205 (1990).
 21. М. А. Васильев, С. Д. Городецкий, А. М. Мосейчук, *Приборы и техника эксперимента*, № 5: 193 (1991).
 22. J. V. Pendry, *Low-Energy Electron Diffraction* (London: Academic Press: 1974).
 23. R. L. Jacobson and G. K. Wehner, *J. Appl. Phys.*, **36**: 2674 (1965).
 24. К. К. Азов, В. П. Денисов, Г. К. Зырянов, *Изв. АН СССР. Сер. Физ.*, № 12: 2617 (1973).
 25. Б. А. Нестеренко, О. В. Снитко, *Физические свойства атомно-чистой поверхности полупроводников* (Киев: Наукова думка: 1983).
 26. М. А. Васильев, С. Д. Городецкий, В. В. Мартынюк, А. С. Филиппов, *Измерительная техника*, № 8: 59 (1988).
 27. М. А. Васильев, С. Д. Городецкий, *Поверхность. Физика. Химия. Механика*, № 5: 98 (1987).
 28. М. А. Васильев, С. Д. Городецкий, А. М. Мосейчук, Б. Ю. Яворский, *Металлофизика*, № 5: 81 (1990).
 29. М. А. Васильев, С. Д. Городецкий, А. Г. Блащук, *Поверхность. Физика. Химия. Механика*, № 5: 114 (1993).
 30. A. Yoshimori, *Vacuum*, **65**: 223 (2002).
 31. M. A. Vasiliev, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **30**: 3037 (1997).
 32. M. A. Vasiliev and S. D. Gorodetsky, *Surf. Sci.*, **171**: 543 (1986).
 33. М. А. Васильев, М. А. Иванов, М. Б. Шевченко, А. Г. Блащук, *ЖЭТФ*, **122**: 392 (2002).
 34. M. A. Vasiliev, M. A. Ivanov, M. B. Shevchenko, and A. G. Blaschuk, *phys. stat. sol. (a)*, **189**: 955 (2002).
 35. M. A. Vasiliev, M. A. Ivanov, M. B. Shevchenko, and A. G. Blaschuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **27**: 277 (2005).
 36. М. А. Васильев, С. Д. Городецкий, А. М. Мосейчук, *Поверхность. Физика. Химия. Механика*, № 8: 140 (1991).
 37. М. А. Васильев, С. Д. Городецкий, Б. Ю. Яворский, *Поверхность. Физика. Химия. Механика*, № 8: 93 (1992).
 38. М. А. Васильев, С. М. Волошко, И. П. Литвицкая, *Металлофиз. новейшие технол.*, № 8: 55 (1994).
 39. М. А. Васильев, И. П. Литвицкая, О. А. Мищук, *Металлофиз. новейшие технол.*, № 5: 70 (1994).
 40. М. А. Васильев, А. Г. Блащук, И. Н. Макеева, *Металлофиз. новейшие технол.*, № 4: 489 (2005).

REFERENCES

1. S. G. Kalashnikov and O. I. Zamsha, *ZhETF*, No. 2: 1408 (1939) (in Russian).
2. A. A. Maradudin and J. Melugales, *Phys. Rev. A*, **133**: 1188 (1964).
3. V. P. Alekhin, *Fizika Prochnosti i Plastichnosti Poverhnostnykh Sloyov Materialov* [Physics of Strength and Plasticity of Surface Layer Materials]

- (Moscow: Nauka: 1983) (in Russian).
4. M. A. Vasiliev, *Struktura i Dinamika Poverkhnosti Perekhodnykh Metallov* [Structure and Dynamics of the Surface of Transition Metals] (Kiev: Naukova Dumka: 1988) (in Russian).
 5. V. S. Sundaram and W. D. Robertson, *Surf. Sci.*, **55**: 324 (1976).
 6. A. A. Maradulin and P. A. Flinn, *Phys. Rev.*, **129**: 2529 (1963).
 7. W. Copel and G. Neuenfeldt, *Surf. Sci.*, **55**: 362 (1976).
 8. D. Aberdam and C. Gallbert, *Surf. Sci.*, **27**: 571 (1971).
 9. Yu. Ya. Tomashpol'skiy and E. N. Lubin, *Poverkhnost'. Fizika. Khimiya. Mekhanika*, No. 8: 120 (1982) (in Russian).
 10. V. F. Zadontsev and G. K. Zyryanov, *Fizika Tverdogo Tela*, No. 10: 3164 (1982) (in Russian).
 11. S. A. Knyazev, G. K. Zyryanov, and I. A. Pchelkin, *Uspekhi Fiz. Nauk*, No. 1: 73 (1985) (in Russian).
 12. B. Romanowski, D. Chrobak, J. Raisanen, and R. Nowak, *Comp. Mater. Sci.*, **109**: 194 (2015).
 13. R. Luscher, T. F. Luckiger, M. Erbudak, and A. R. Kortan, *Surf. Sci.*, **532–535**: 8 (2003).
 14. V. T. Cherepin and M. A. Vasiliev, *Metody i Pribory dlya Analiza Poverkhnosti Materialov: Spravochnik* [Methods and Tools for Analysis of Surface of Materials: Handbook] (Kiev: Naukova Dumka: 1982) (in Russian).
 15. M. A. Vasiliev, A. Atrei, U. Bardi, and G. Rovida, *Surf. Sci.*, **478**: 18 (2001).
 16. L. N. Babanskaya, B. A. Boyko, M. A. Vasiliev, S. D. Gorodeckiy, and V. T. Cherepin, *Poverkhnost'. Fizika. Khimiya. Mekhanika*, No. 5: 76 (1983) (in Russian).
 17. L. N. Babanskaya, M. A. Vasiliev, S. D. Gorodeckiy, and V. T. Cherepin, *Pribory i Tekhnika Eksperimenta*, No. 1: 126 (1984) (in Russian).
 18. L. N. Babanskaya, M. A. Vasiliev, S. D. Gorodeckiy, and A. S. Filippov, *Pribory i Tekhnika Eksperimenta*, No. 2: 153 (1984) (in Russian).
 19. M. A. Vasiliev and S. D. Gorodetskiy, *Vacuum*, **37**: 723 (1987).
 20. M. A. Vasiliev, S. D. Gorodetskiy, and A. M. Moseichuk, *Pribory i Tekhnika Eksperimenta*, No. 4: 205 (1990) (in Russian).
 21. M. A. Vasiliev, S. D. Gorodetskiy, and A. M. Moseichuk, *Pribory i Tekhnika Eksperimenta*, No. 5: 193 (1991) (in Russian).
 22. J. B. Pendry, *Low-Energy Electron Diffraction* (London: Academic Press: 1974).
 23. R. L. Jacobson and G. K. Wehner, *J. Appl. Phys.*, **36**: 2674 (1965).
 24. K. K. Azov, V. P. Denisov, and G. K. Zyryanov, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Seriya Fizicheskaya*, No. 12: 2617 (1973) (in Russian).
 25. B. A. Nesterenko and O. V. Snitko, *Fizicheskie Svoistva Atomno-Chistoy Poverkhnosti Poluprovodnikov* [Physical Properties of Atomically Clean Semiconductor Surfaces] (Kiev: Naukova Dumka: 1983) (in Russian).
 26. M. A. Vasiliev, S. D. Gorodetskiy, V. V. Martynyuk, and A. S. Filippov, *Izmeritel'naya Tekhnika*, No. 8: 59 (1988) (in Russian).
 27. M. A. Vasiliev and S. D. Gorodetskiy, *Poverkhnost'. Fizika. Khimiya. Mekhanika*, No. 5: 98 (1987) (in Russian).
 28. M. A. Vasiliev, S. D. Gorodetskiy, A. M. Moseichuk, B. Yu. Yavorskiy, *Metallofizika*, No. 5: 81 (1990) (in Russian).
 29. M. A. Vasiliev, S. D. Gorodetskiy, and A. G. Blashhuk, *Poverkhnost'. Fizika.*

- Khimiya. Mekhanika*, No. 5: 114 (1993) (in Russian).
30. A. Yoshimori, *Vacuum*, **65**: 223 (2002).
 31. M. A. Vasiliev, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **30**: 3037 (1997).
 32. M. A. Vasiliev and S. D. Gorodetsky, *Surf. Sci.*, **171**: 543 (1986).
 33. M. A. Vasiliev, M. A. Ivanov, M. B. Shevchenko, and A. G. Blashchuk, *ZhETF*, **122**: 392 (2002) (in Russian).
 34. M. A. Vasylyev, M. A. Ivanov, M. B. Shevchenko, and A. G. Blaschuk, *phys. stat. sol. (a)*, **189**: 955 (2002).
 35. M. A. Vasiliev, M. A. Ivanov, M. B. Shevchenko, and A. G. Blashchuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **27**: 277 (2005).
 36. M. A. Vasiliev, S. D. Gorodetskiy, and A. M. Moseichuk, *Poverhnost'. Fizika. Khimiya. Mekhanika*, No. 8: 140 (1991) (in Russian).
 37. M. A. Vasiliev, S. D. Gorodetskiy, and B. Yu. Yavorskiy, *Poverhnost'. Fizika. Khimiya. Mekhanika*, No. 8: 93 (1992) (in Russian).
 38. M. A. Vasiliev, S. M. Voloshko, and I. P. Litvitskaya, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, No. 8: 55 (1994) (in Russian).
 39. M. A. Vasiliev, I. P. Litvitskaya, and O. A. Mishhuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, No. 5: 70 (1994) (in Russian).
 40. M. A. Vasiliev, A. G. Blashchuk, and I. N. Makeeva, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, No. 4: 489 (2005) (in Russian).

^{*}*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03680 Kyiv-142, Ukraine*

¹ Fig. 1. The calculation results $\langle U_{\perp}^2 \rangle^{1/2}$ for the CoNi₃(100) surface: (a) obtained directly from the experimental data for different values of primary electrons E_0 ; (b) reconstructed from experimental data by non-destructive methods of layer-by-layer analysis, where dotted line indicates $\langle U_{06}^2 \rangle^{1/2}$ for the crystal bulk.

² Fig. 2. Layered distribution of Debye temperature $\theta_{D\perp}$ for Fe–Ni (1–6) and Co–Ni (6–15) alloys.

³ Fig. 3. The values of $\theta_{D\perp}$ in the first four layers for (111) facet of Ni, CoNi₃, Co_{0.50}Ni_{0.50}, and Co_{0.65}Ni_{0.35} samples.

⁴ Fig. 4. Layered distribution of $\theta_{D\parallel}$ parameter for (100) facet in FeNi₃ (1), CoNi₃ (2) and Co_{0.50}Ni_{0.50} (3) alloys

⁵ Fig. 5. Temperature-dependent relative intensity change $I(T) = I_{00}(T)/I_{00}(300)$ of diffraction reflex I_{00} for single crystals of the Fe–Ni and Co–Ni alloys oriented along the (100) facet.

⁶ Fig. 6. The dependences of the contributions to Debye temperature of magnetic and atomic orderings $\theta_{D\text{mag}}$ and $\theta_{D\text{at}}$ (respectively) on c_{Ni} concentration for: 1—Fe(100); 2 and 7—FeNi₃(110); 3 and 9—FeNi₃(100); 4 and 10—FeNi₃(111); 5, 6, and 8—Fe₃Ni(110), (100), and (111); 11–16—Co_{0.50}Ni_{0.50} and Co_{0.65}Ni_{0.35}; 17—CoNi₃(100); 18—CoNi₃(110); 19—CoNi₃(111); 20—Ni(100).

⁷ Fig. 7. Dependencies of thermal expansion coefficient α_{\perp} for seven atomic layers of CoNi₃ and Co_{0.50}Ni_{0.50} alloys oriented along the (100) facet.

⁸ Fig. 8. Anomaly changes of thermal expansion coefficient α_{\perp} for the first atomic layer of (100) facet in Co–Ni and Fe–Ni alloys.

⁹ Fig. 9. The values of the magnetostriction constant for different facets and Ni concentrations (c_{Ni}) in Fe–Ni and Co–Ni alloys.