

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

# Резонансный электронный обмен при рассеянии ионов на металлических поверхностях

И.К. Гайнуллин

*Рассматривается электронный обмен при рассеянии медленных ионов (РМИ). В случае металлических поверхностей конечное зарядовое состояние рассеянных ионов/атомов, как правило, формируется за счёт резонансного электронного обмена. Систематизируются базовые концепции, модельные представления и основные закономерности электронного обмена. В прикладном плане электронный обмен важен для диагностики поверхности методом РМИ, так как некорректный учёт электронного обмена может приводить к кратным ошибкам. В свою очередь метод РМИ обладает наилучшей поверхностной чувствительностью и незаменим при измерении состава верхнего слоя поверхности.*

**Ключевые слова:** ионные пучки, рассеяние, металлы, наносистемы, зарядовый (электронный) обмен, резонансный электронный обмен, анализ поверхности

PACS numbers: 02.70.-c, 34.35.+a, 73.20.At, 73.40.Gk, 73.63.-b, 79.20.Rf DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.11.038691>

## Содержание

1. Введение (950).
  2. Основные концепции и методы исследования электронного обмена (951).
    - 2.1. Классификация процессов электронного обмена, основные понятия и модели.
    - 2.2. Некоторые особенности экспериментального исследования электронного обмена.
    - 2.3. Подходы к расчётно-теоретическому исследованию электронного обмена.
  3. Общие закономерности резонансного электронного обмена (957).
    - 3.1. Общие закономерности электронного обмена с металлами в модели свободных электронов.
    - 3.2. Учёт реалистичной электронной структуры металлов и неадиабатических эффектов электронного обмена.
    - 3.3. Влияние скорости атомной частицы на электронный обмен.
    - 3.4. Электронный обмен с наносистемами.
    - 3.5. Электронный обмен с поверхностями, содержащими дефекты или адсорбаты.
  4. Практическое применение электронного обмена при рассеянии медленных ионов (963).
    - 4.1. Анализ кристаллической структуры и состава поверхности методом рассеяния медленных ионов.
    - 4.2. Сравнение рассеяния медленных ионов с другими методами исследования поверхности.
    - 4.3. Примеры практического применения метода рассеяния медленных ионов.
  5. Заключение (968).
- Список литературы (969).

И.К. Гайнуллин, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Ленинские горы 1, стр. 2, 119991 Москва, Российская Федерация  
E-mail: [Ivan.Gainullin@physics.msu.ru](mailto:Ivan.Gainullin@physics.msu.ru)

Статья поступила 21 мая 2019 г.,  
после доработки 5 ноября 2019 г.

## 1. Введение

Ионные пучки широко применяются для диагностики твёрдых тел, контролируемой модификации свойств поверхности, создания функциональных покрытий, лечения онкологических заболеваний и решения прочих задач, связанных с анализом и изменением свойств физических объектов на атомном уровне [1 – 12].

Физические процессы, происходящие при взаимодействии ионов с твёрдым телом, принято подразделять по форме передачи энергии на упругие и неупругие (при которых не сохраняется кинетическая энергия системы). К упругим процессам относятся рассеяние ионов, распыление атомов поверхности, модификация кристаллической решётки твёрдого тела. Неупругие процессы характеризуются взаимодействием с электронной подсистемой твёрдого тела, включая электронный обмен, эмиссию электронов и торможение ионов за счёт возбуждения электронной подсистемы.

Общая схема исследования и модификации поверхности при помощи ионных пучков представлена на рис. 1а. Экспериментальные исследования проводятся в условиях высокого и сверхвысокого вакуума ( $10^{-9}$  –  $10^{-11}$  Торр). Следует подчеркнуть, что поскольку для облучения поверхности используются заряженные частицы (преимущественно однократно заряженные положительные ионы), принято говорить о взаимодействии ионов с поверхностью. Однако физика взаимодействия с поверхностью будет схожей и для нейтральных атомов. Поэтому в контексте зарядового обмена мы говорим о взаимодействии атомных частиц с поверхностью, где под атомной частицей понимаем нейтральный атом или однократно заряженный положительный/отрицательный ион.

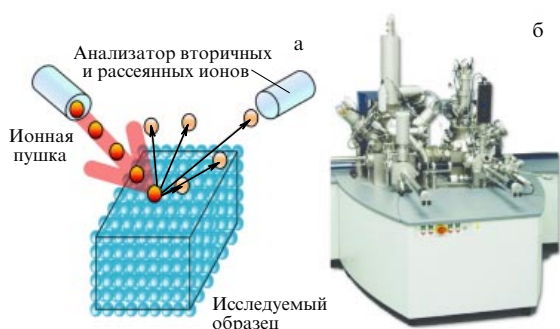


Рис. 1. (а) Общая схема диагностики поверхности при помощи ионных пучков. (б) Фотография сверхвысоковакуумной установки "TOF.SIMS 5 and Qtac 100" для диагностики состава поверхности.

На рисунке 1б показана фотография установки для экспериментального изучения взаимодействия ионных пучков с поверхностью. Для достижения сверхвысокого вакуума современные установки выполнены из металлических модулей. Основными модулями являются: аналитическая камера, в которой располагается исследуемый образец, источник ионов и ионная оптика для управления параметрами первичного пучка, системы откачки. В экспериментах по модификации состава и структуры поверхности под воздействием ионных пучков анализ облучённых образцов, как правило, проводится на других установках (например, электронных и атомно-силовых микроскопах). Однако для изучения свойств поверхности с помощью рассеяния или распыления ионов требуются дополнительные приборы для регистрации и анализа рассеянных и распылённых атомов/ионов, что существенно усложняет конструкцию установки.

Тема обзорной статьи ограничена металлическими поверхностями, поскольку электронный обмен с ними существенно глубже изучен как экспериментально, так и теоретически, а существующие расчётно-теоретические модели во многих случаях количественно описывают экспериментальные закономерности [8, 13]. Для большинства элементов таблицы Менделеева (за исключением нейтрализации положительных ионов инертных газов) электронный обмен с металлическими поверхностями осуществляется резонансно.

Электронный обмен между атомными частицами и поверхностью является существенным фактором при количественной диагностике элементного состава и структуры твёрдых тел. Ведь в большинстве экспериментальных установок регистрируются именно ионы, а их спектры определяются сечением упругого рассеяния или распыления и вероятностью нейтрализации, т.е. электронным обменом. Электронный обмен атомных частиц с поверхностью играет важную роль как при рассеянии ионов, так и при распылении атомов поверхности. Однако экспериментальное изучение электронного обмена, как правило, проводится именно для рассеяния ионов, так как в этом случае можно подбирать тип первичных ионов, варьировать их энергию и направление падения, а из соотношения заряженных и нейтральных рассеянных атомных частиц можно получить вероятность электронного перехода. Отметим, что процессы электронного обмена наиболее важны для медленных ионов (энергия порядка нескольких килоэлектронвольт и ниже). А рассеяние медленных ионов (РМИ) является единственным

методом, позволяющим анализировать элементный состав первого слоя поверхности [14, 15].

В разделе 2 рассматриваются основные концепции и методы исследования электронного обмена атомных частиц с поверхностью. В разделе 3 описаны направления исследования электронного обмена, основные известные результаты и актуальные вопросы. Акцент сделан на интерпретации и расчётно-теоретическом объяснении экспериментальных закономерностей. В разделе 4 приводится описание практического применения электронного обмена и примеры анализа элементного состава поверхности методом РМИ.

Для удобства в статье по умолчанию используется атомная система единиц, в которой  $m_e = e = \hbar = 1$ , 1 ат. ед. расстояния =  $0,53 \text{ \AA}$ , 1 ат. ед. времени =  $2,419 \times 10^{-17} \text{ с}$ , 1 ат. ед. скорости =  $2,188 \times 10^8 \text{ см с}^{-1}$ . Энергия, как правило, приводится в электронвольтах. На рисунках экспериментальные данные обозначаются с помощью символов (маркеров), а результаты расчётов — с помощью линий.

## 2. Основные концепции и методы исследования электронного обмена

### 2.1. Классификация процессов электронного обмена, основные понятия и модели

**2.1.1. Классификация процессов электронного обмена.** В научной литературе [13] рассматриваются следующие виды электронного обмена атомных частиц с поверхностью твёрдых тел (рис. 2):

1. Резонансный электронный переход (резонансная ионизация и нейтрализация) — электронный обмен с зоной проводимости с сохранением энергии электрона. Формирование равновесного зарядового состояния атомной частицы при резонансном электронном обмене с металлами происходит на характерных расстояниях 5–10 ат. ед. от поверхности.

2. Оже-процессы — двухэлектронные процессы, в которых энергия, высвободившаяся от перехода одного электрона, передаётся другому. Наиболее распространёнными являются оже-захват электрона положительным ионом (оже-нейтрализация) и оже-релаксация (оже-девозбуждение) возбуждённого нейтрального атома. Оже-ионизация нейтрального атома происходит относительно редко. Оже-процессы происходят на характерном расстоянии 2–4 ат. ед. от поверхности. В случае многозарядных ионов расстояние может увеличиваться до нескольких десятков атомных единиц.

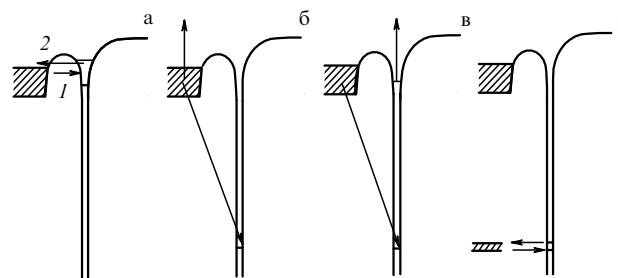


Рис. 2. Иллюстрация различных видов электронного обмена: (а) резонансный, (б) оже-захват, (в) оже-девозбуждение, (г) квазирезонансный обмен с глубоким уровнем.

3. Квазирезонансный электронный обмен с глубоким (связанным) уровнем, который реализуется для определённых комбинаций металлов (Pb, Au) и ионов инертных газов ( $\text{He}^+$ ,  $\text{Ne}^+$ ).

4. Квазирезонансный обмен электроном непосредственно при соударении с атомом решётки (collision induced reionization/neutralization). Происходит на расстояниях до 1 ат. ед. от поверхности вследствие перекрытия электронных состояний атомной частицы и атома решётки. Важен при электронном обмене с диэлектрическими поверхностями.

5. Нерезонансный электронный переход — одноэлектронный процесс электронного перехода с изменением энергии электрона. Вероятность нерезонансных переходов мала по сравнению с резонансными, поэтому они, как правило, не рассматриваются при взаимодействии ионов с поверхностью.

**2.1.2. Основные понятия электронного обмена.** При теоретическом описании электронного обмена атомных частиц с поверхностью обычно используется концепция *активного электрона* и *замороженного атомного ядра (остова)*, активно применяемая в атомной физике. Рассматривается электронный обмен только с одним определённым активным состоянием (уровнем) электрона на атомной частице. Атомная частица в данной концепции рассматривается в виде одноэлектронного водородоподобного квазиатома, состоящего из "замороженного" ядра и активного электрона, участвующего в электронном обмене. Например, при рассмотрении потери электрона нейтральным атомом или подхвата электрона положительным ионом ядром является соответствующий положительный ион. А при рассмотрении потери электрона отрицательным ионом или подхвата электрона нейтральным атомом ядром является соответствующий нейтральный атом.

Ключевым понятием электронного обмена атомных частиц с поверхностью является *энергетическое положение*, или *уровень атомной частицы*. Энергетическое положение определяет возможность осуществления и направление электронных переходов (см. далее раздел 2.1.3.1). Следует отметить, что в случае металлических поверхностей энергетическое положение зависит от расстояния до поверхности в силу взаимодействия с зарядами изображения (см. далее раздел 2.1.3.2).

Если атомная частица находится вблизи поверхности металла, то происходит перекрытие волновых функций электрона на атомной частице и в металле. В терминах квантовой механики на активный уровень атомной частицы  $|a\rangle$  действует возмущение со стороны металла. Верно и обратное: на электронные состояния в металле  $|k\rangle$  действует возмущение со стороны атомной частицы. Согласно соотношению неопределённости Гейзенберга время жизни  $\tau$  состояния  $|a\rangle$  выражается как  $\tau\Gamma \approx 1$ , где  $\Gamma$  — *ширина уровня* атомной частицы, которая определяет эффективность электронного обмена между атомной частицей и поверхностью. В первом приближении ширина уровня определяется с помощью "золотого

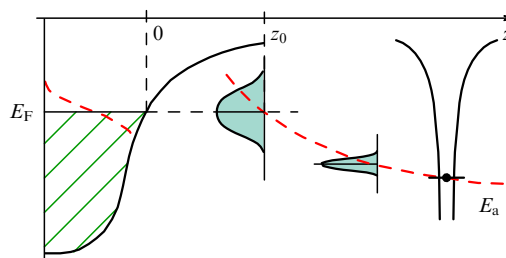


Рис. 3. Иллюстрация изменения энергетического положения и уширения уровня атомной частицы при приближении к поверхности.

правила" Ферми:

$$\Gamma = 2\pi \sum_k \rho(E_a) |\langle a|V|k\rangle|^2, \quad (1)$$

где  $\rho$  — плотность электронных состояний в металле,  $E_a$  — уровень атомной частицы,  $V$  — оператор возмущения.

Рисунок 3 иллюстрирует изменение энергетического положения (см. раздел 2.1.3.2) и уширение уровня положительного иона при приближении к металлической поверхности.

**2.1.3. Основные модельные представления об электронном обмене.** В данном разделе приведены основные модельные представления об электронном обмене, полученные в результате интерпретации экспериментальных данных. Отдельно рассматриваются механизмы нейтрализации положительных ионов щелочных металлов, нейтрализации положительных ионов инертных газов и формирования отрицательных ионов.

**2.1.3.1. Условия реализации различных процессов электронного обмена.** Возможность и вероятность реализации тех или иных процессов электронного обмена определяется зонной структурой твёрдого тела и энергетическим положением атомной частицы (рис. 4). В случае металлов, если уровень атомной частицы находится

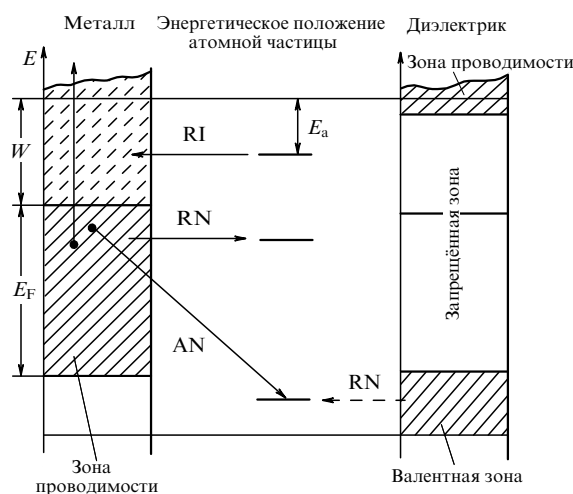


Рис. 4. Сравнительная иллюстрация электронного обмена с металлами и диэлектриками. RI — резонансная ионизация (потеря электрона нейтральным атомом), RN — резонансная нейтрализация (подхват электрона положительным ионом), AN — оже-нейтрализация.

выше уровня Ферми металла, то возможен резонансный переход электрона с атомной частицы на поверхность, но не наоборот (так как электронные состояния выше уровня Ферми не заполнены). И напротив, если уровень иона находится ниже уровня Ферми металла, то возможен резонансный переход электрона с поверхности на ион (обратный переход запрещён, так как все состояния ниже уровня Ферми заполнены). Поскольку резонансный переход является одноэлектронным, его вероятность существенно выше по сравнению с двухэлектронными оже-процессами [13]. Оже-процессы при взаимодействии с металлами играют существенную роль только при рассеянии ионов инертных газов, энергетическое положение которых находится ниже дна зоны проводимости (т.е. когда невозможен резонансный переход).

Для диэлектриков возможна резонансная нейтрализация положительного иона, если его уровень находится напротив заполненной зоны. Резонансная ионизация (потеря или подхват электрона нейтральным атомом) не происходит, так как энергетическое положение атомной частицы соответствует запрещённой зоне. Оже-процессы при взаимодействии ионов с диэлектриками возможны, если величина высвобождаемой энергии превышает ширину запрещённой зоны. В случае полупроводников (ширина запрещённой зоны порядка 1 эВ) могут реализоваться все виды электронного обмена.

Квазирезонансный обмен с глубоким уровнем наблюдается при рассеянии ионов инертных газов на некоторых металлах. Он характеризуется осциллирующей зависимостью выхода ионов от их скорости. Эти осцилляции зарядового состояния рассеянных ионов имеют квантово-механическую природу. В атомной физике они известны как осцилляции Штукельберга (Stueckelberg) [16] и объясняются с помощью модели Ландау–Зинера. Квазирезонансный обмен с глубоким уровнем реализуется только для определённых комбинаций ионов инертных газов ( $\text{He}^+$ ,  $\text{Ne}^+$ ) и металлических поверхностей (Pb, Au).

Квазирезонансный обмен электроном непосредственно при соударении с атомом решётки происходит в случае как металлических, так и диэлектрических поверхностей. Однако для металлических поверхностей формирование конечного зарядового состояния происходит при отлёте атомной частицы от поверхности за счёт резонансных процессов (см. эффект потери памяти в разделе 2.1.3.3).

Следует подчеркнуть, что из всех элементов таблицы Менделеева наибольший интерес с точки зрения изучения электронного обмена представляют именно ионы щелочных металлов и инертных газов [17]. Это обусловлено тем, что энергетический уровень остальных элементов таблицы Менделеева (энергия ионизации 5–15 эВ) находится напротив заполненной части зоны проводимости, поэтому вероятность резонансной нейтрализации таких ионов составляет почти 100%. Следовательно, изучение электронного обмена с такими элементами малоинформативно. Отметим, что при распылении атомов поверхности типичный выход заряженных частиц составляет всего порядка 0,1%. Энергетическое положение ионов инертных газов (энергия ионизации 15–24 эВ), как правило, пересекает дно зоны проводимости металлов. Поэтому за счёт резонансной нейтрализации и оже-процессов вероятность нейтрализации ионов инертных газов составляет 90% и выше (до 99%). А энергетическое

положение ионов щелочных металлов (энергия ионизации 4,3–5,4 эВ), как правило, пересекает уровень Ферми металлов. Поэтому для щелочных металлов реализуются резонансные процессы как потери, так и подхвата электрона, а вероятность нейтрализации составляет десятки процентов. Тем самым ионы щелочных металлов наиболее информативны для изучения резонансного электронного обмена. Преимуществом РМИ с ионами щелочных металлов является то, что типичная вероятность нейтрализации ионов щелочных металлов составляет порядка 10%, в то время как для инертных газов она превышает 90%. Следовательно, сигнал рассеянных ионов щелочных металлов получается почти на порядок больше, что позволяет уменьшить дозу облучения и предотвратить разрушение поверхности [18]. Именно поэтому ионы щелочных металлов часто используются для анализа кристаллической структуры поверхности, при котором требуется угловое сканирование [19, 20].

**2.1.3.2. Изменение энергетического положения атомной частицы вследствие взаимодействия с зарядом изображения.** В силу взаимодействия с зарядами изображения энергетическое положение атомной частицы вблизи металлической поверхности сдвигается на величину [21, 22]

$$\Delta E_a = \frac{\langle \varphi_a | H_p | \varphi_a \rangle}{\langle \varphi_a | \varphi_a \rangle} \approx \frac{2Z - 1}{4R}, \quad (2)$$

где  $H_p$  — гамильтониан, действующий на активный электрон,  $\varphi_a$  — волновая функция активного электрона,  $Z$  — заряд атомного остова (может быть как положительным, так и нулевым или отрицательным),  $R$  — расстояние до плоскости локализации индуцированного заряда (так называемой мнимой плоскости). Таким образом, энергетическое положение нейтрального атома (положительный атомный остов) при приближении к поверхности повышается примерно как  $E_a(z) \approx E_a(\infty) + 1/4z$  (см. рис. 3). Для отрицательного иона (нейтральный атомный остов) энергетическое положение уменьшается примерно как  $E_a(z) \approx E_a(\infty) - 1/4z$ , где  $z = R$  — расстояние до "мнимой" плоскости. Более детально данный вопрос, включая асимптотику зависимости энергетического положения от расстояния вблизи поверхности, рассмотрен в разделе 3.3 обзора [13].

В работах [23, 24] рассматривается отклик поверхности твёрдых тел на движущийся заряд. Из выведенных аналитических выражений для потенциала взаимодействия с индуцированным зарядом следует, что концепция классического заряда изображения применима как при рассеянии медленных ионов, так и при скользящем рассеянии быстрых ионов, если нормальная компонента скорости составляет менее 0,5 ат. ед. Отметим, что скорость 0,5 ат. ед. соответствует кинетической энергии атома водорода  $\sim 6$  кэВ и нескольким десяткам кэВ для более тяжёлых атомных частиц.

**2.1.3.3. Эффект потери памяти о начальном зарядовом состоянии.** Эффект потери памяти о начальном зарядовом состоянии крайне важен для моделирования экспериментов по электронному обмену. Суть эффекта заключается в том, что при РМИ на металлических поверхностях конечное зарядовое состояние атомной частицы

формируется при отлёте от поверхности и не зависит от её начального зарядового состояния, энергии и угла падения первичного пучка, а также траектории движения атомной частицы непосредственно вблизи поверхности.

Эффект потери памяти подкрепляется рядом экспериментальных исследований. Например, в работе [25] измерялась фракция выхода ионов  $H^-$  при рассеянии на поверхности Al при различных зарядовых состояниях первичного пучка ( $H^+$  или  $H^-$ ) и для различных углов выхода ионов (от  $0^\circ$  до  $40^\circ$  относительно поверхности). Было показано, что конечное зарядовое состояние не зависит от начального для широкого диапазона углов выхода ионов.

В ещё одном эксперименте, демонстрирующем эффект потери памяти, измерялась вероятность нейтрализации ионов  $Li^+$  на поверхности Cu(111) при фиксированной нормальной компоненте энергии вылета рассеянных ионов, но различных энергиях и углах падения первичного пучка. Вероятность нейтрализации составила примерно 25% и не зависела от угла падения и энергии первичного пучка.

Эффект потери памяти объясняется тем, что вблизи металлической поверхности ( $z < 3$  ат. ед.) эффективность электронного обмена столь высока, что зарядовое состояние атомной частицы быстро приходит к равновесному значению, которое не зависит от её начального зарядового состояния, параметров первичного пучка (энергия, угол падения) и траектории движения атомной частицы вблизи поверхности. Формирование конечного зарядового состояния происходит при отлёте атомной частицы от поверхности на расстояниях  $z > 3$  ат. ед., как правило, за счёт резонансных электронных переходов.

**2.1.3.4. Кинематический эффект (эффект параллельной скорости).** Следует также отметить, что при больших скоростях атомных частиц (порядка 0,2 ат. ед. и выше) на резонансных электронных процессах влияет так называемый *кинематический эффект*. Кинематический эффект наиболее заметно проявляется в экспериментах по скользящему рассеянию, так как они обеспечивают относительно долгое время взаимодействия иона с поверхностью при высоких скоростях. Поэтому для его обозначения также используется термин *эффект параллельной скорости*, а электронный обмен при скользящем рассеянии рассматривается как отдельное направление изучения взаимодействия ионов с поверхностью.

Основная идея заключается в преобразовании волновых функций электронов зоны проводимости металла в систему координат, связанную с движущимся ионом. Преобразование Галилея широко применяется для изучения столкновений быстрых атомов и ионов [26, 27]. Исходя из понятия трансляционного фактора (electron translational factor) можно показать, что в системе координат движущейся атомной частицы могут использоваться "статические" волновые функции металла, смещённые в  $k$ -пространстве на величину параллельной компоненты скорости движения атомной частицы [28] (размерности волнового вектора и скорости совпадают в атомной системе единиц).

В системе координат неподвижного металла все электроны находятся внутри так называемой сферы Ферми, а  $k_F^2/2$  есть энергия Ферми (относительно дна зоны проводимости). Распределение электронов по энер-

гиям в этом случае описывается статистикой Ферми–Дирака, т.е. все состояния ниже уровня Ферми заполнены, а все состояния выше уровня Ферми свободны. При переходе в систему координат движущейся атомной частицы происходит смещение сферы Ферми и соответственно распределение электронов преобразуется в распределение Доплера–Ферми–Дирака, в котором появляются свободные состояния ниже уровня Ферми и занятые состояния выше [29].

Кинематический эффект оказывает существенное влияние на резонансный электронный обмен, делая его возможным в случаях, когда он энергетически запрещён при низких скоростях атомной частицы. Более подробно электронный обмен при скользящем рассеянии ионов рассмотрен в разделе 3.3.1.

**2.1.3.5. Нейтрализация ионов щелочных металлов.** В силу относительно малой энергии ионизации атомов щелочных металлов ( $Li$  — 5,39 эВ,  $Na$  — 5,14 эВ), их энергетический уровень находится вблизи уровня Ферми большинства металлов. Оже-нейтрализация в этом случае маловероятна, поэтому нейтрализация ионов щелочных металлов осуществляется за счёт резонансного электронного туннелирования. Поскольку при резонансном переходе энергия электрона не изменяется, нейтрализация ионов щелочных металлов возможна только при условии, что уровень иона находится ниже, чем уровень Ферми металла. Напомним, что из-за взаимодействия с зарядами изображения энергия уровня положительного иона возрастает вблизи металлической поверхности [13].

Рисунок 5 иллюстрирует процесс нейтрализации положительных ионов щелочных металлов. Обозначим через  $z_F$  расстояние до поверхности, на котором уровень иона пересекается с уровнем Ферми. На расстояниях  $z < z_F$  энергетически возможна только потеря электрона атомной частицей, поэтому вблизи поверхности формируется равновесное зарядовое состояние, в котором атомная частица является положительным ионом. Конечное зарядовое состояние рассеянной атомной час-

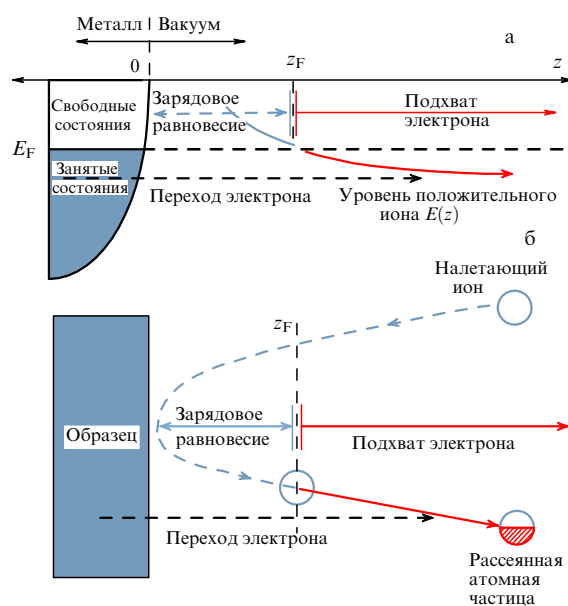


Рис. 5. Иллюстрация модели формирования конечного зарядового состояния на примере нейтрализации ионов щелочных металлов.



тицы формируется при отлёте от поверхности на расстояниях  $z > z_F$ , когда становится возможной резонансная нейтрализация положительного иона.

Таким образом, вероятность нейтрализации увеличивается при уменьшении расстояния  $z_F$ . Поскольку эффективность резонансных переходов экспоненциально убывает с расстоянием до поверхности, конечная вероятность нейтрализации ионов щелочных металлов критически зависит от расстояния  $z_F$ . Например, энергетическое положение К (энергия ионизации  $-4,34$  эВ) выше, чем уровень Ферми большинства металлов, поэтому вероятность нейтрализации  $K^+$  близка к нулю [30]. В то время как для ионов Li с энергией ионизации  $-5,39$  эВ нейтрализация начинается на расстояниях  $z_F \sim 5-10$  ат. ед. и происходит достаточно эффективно (вероятность нейтрализации  $\sim 10-90\%$ ) [30].

Работа выхода металла также влияет на расстояние  $z_F$  и вероятность нейтрализации. Например, вероятность нейтрализации  $Na^+$  (энергия ионизации  $-5,14$  эВ) на поверхности Cu(110) с работой выхода  $4,48$  эВ в несколько раз больше, чем на поверхности Cu(111) с работой выхода  $4,94$  эВ [31]. Весьма наглядный пример влияния работы выхода (уровня Ферми) на резонансный электронный переход представлен в работах [32, 33]. Было показано, что вследствие изменения работы выхода металла при увеличении покрытия поверхности адсорбатом Cs вероятность нейтрализации меняется на порядок величины (см. также экспериментальные данные в разделе 3.5). Характерная вероятность нейтрализации ионов щелочных металлов сильно зависит от их энергетического положения относительно уровня Ферми металла (табл. 1).

**Таблица 1.** Вероятность сохранения положительного заряда при облучении поверхности Cu(100) с работой выхода  $5,10$  эВ положительными ионами щелочных металлов с энергией  $5$  кэВ, угол рассеяния составляет  $30^\circ$  [18]

| Атом | Энергия ионизации, эВ | $P^+$ , %      |
|------|-----------------------|----------------|
| Li   | 5,39                  | $63,4 \pm 1,5$ |
| Na   | 5,14                  | $75,9 \pm 0,4$ |
| K    | 4,34                  | $99,4 \pm 0,1$ |

Следует отметить, что если учитывать перекрытие волновых функций атома щелочного металла и атомов поверхности, то вблизи поверхности ( $z < 4$  ат. ед.) энергетическое положение ионов щелочных металлов может опускаться ниже уровня Ферми [34]. Следовательно, непосредственно вблизи поверхности ион щелочного металла может быть полностью или частично нейтрализован. Однако при отлёте от поверхности с небольшой скоростью (до  $0,05$  ат. ед.) атом щелочного металла практически полностью ионизируется на расстояниях до  $5$  ат. ед. от поверхности, где его энергетический уровень находится выше уровня Ферми металла [31]. Поэтому вышеизложенная (упрощённая) модель нейтрализации ионов щелочных металлов хорошо работает для медленных ионов (до  $2$  кэВ).

**2.1.3.6. Нейтрализация ионов инертных газов и формирование отрицательных ионов.** Нейтрализация ионов инертных газов осуществляется за счёт комбинации резонансных электронных переходов и оже-процессов. В случае водорода энергия ионизации составляет  $-13,6$  эВ и находится вблизи дна зоны проводимости многих метал-

лов. Поэтому при нейтрализации  $H^+$  могут задействоваться как резонансные, так и оже-процессы. В случае же  $He^+$  (энергия ионизации  $-24,6$  эВ) и других ионов с большой энергией ионизации, как правило, происходит оже-нейтрализация. Характерное расстояние, на котором нейтрализуется  $H^+$ , составляет порядка  $3$  ат. ед. от поверхности.

Во многих экспериментах, рассматриваемых в научной литературе, изучается фракция выхода ионов  $H^-$  при первоначальном падении пучка  $H^+$ . Энергия сродства к электрону для водорода (т.е. разность энергий между состояниями  $H^0$  и  $H^-$ ) составляет  $0,75$  эВ. Причём, в силу взаимодействия с зарядом изображения, энергетическое положение  $H^-$  зависит от расстояния до поверхности примерно как  $-1/4z$ . Уровень  $H^-$  пересекается с уровнем Ферми металлов на расстояниях  $\sim 5$  ат. ед. и приближается к  $-0,75$  эВ на больших расстояниях. Формирование иона  $H^-$  реализуется в два этапа. Вначале происходит (практически  $100\%$ ) нейтрализация  $H^+$  (см. описание выше). На втором этапе происходит формирование конечного зарядового состояния отлетающего от поверхности водорода за счёт конкурирующих резонансных процессов подхвата электрона атомом  $H^0$  и потери электрона ионом  $H^-$ . При малых скоростях отлёта формирование конечного зарядового состояния происходит на расстоянии  $\sim 9$  ат. ед. от поверхности.

## 2.2. Некоторые особенности экспериментального исследования электронного обмена

Изучение электронного обмена атомных частиц с поверхностью твёрдых тел предполагает высокую чистоту условий проведения экспериментов. В частности, состав и структура поверхности должны оставаться (почти) постоянными на время проведения эксперимента, а пучки первичных/вторичных частиц не должны встречать существенных препятствий в виде молекул атмосферы и остаточных газов. Для обеспечения вышеуказанных требований эксперименты должны проводиться в условиях сверхвысокого вакуума ( $10^{-10} - 10^{-11}$  Торр).

Для корректной трактовки экспериментальных результатов по электронному обмену необходимо проводить эксперименты с "чистыми" поверхностями, удовлетворяющими следующим критериям:

1. Отсутствие примесей и адсорбатов. Если целью эксперимента является изучение примесей/адсорбатов, то они наносятся на изначально чистую поверхность в контролируемых условиях.

2. Желательна ориентация поверхности вдоль "низкоиндексных" плоскостей.

3. Гладкость поверхности на атомарном уровне (в ряде экспериментов критерием гладкости поверхности является наличие не более одной ступени на  $1000$  атомных рядов).

Для подготовки экспериментальных образцов в сверхвысоковакуумную установку должны быть интегрированы дополнительные блоки для очистки поверхности, осаждения адсорбатов или тонких плёнок/кластеров, определения ориентации поверхности, измерения работы выхода образца и т.д. в зависимости от цели проводимого эксперимента. Подготовка экспериментальных образцов, проверка их "чистоты" и определение ориентации с помощью дополнительных методик — достаточно кропотливый процесс, занимающий до нескольких месяцев [13].

Для того чтобы минимизировать разрушение поверхности ионным пучком, в современных установках используются малые токи (0,1–100 нА) и импульсный режим ионного пучка [14]. Также следует отметить, что экспериментальное исследование электронного обмена с диэлектрическими поверхностями осложняется эффектом зарядки образца [14, 35].

Для экспериментального изучения электронного обмена ионов с поверхностью требуется измерять относительное количество заряженных и нейтральных частиц. Заряженные частицы (ионы) регистрируются с помощью электростатических анализаторов. Электростатические анализаторы относительно недорогие и широко используются в экспериментальных установках. Для регистрации нейтральных атомов требуются времяпролётные анализаторы (TOF — Time-Of-Flight). Однако применение времяпролётных анализаторов ограничено по следующим причинам:

1. Времяпролётные анализаторы дорогие (около 10 млн руб.) и громоздкие (длина порядка 1–2 м), что затрудняет их использование в режиме углового сканирования.

2. Детекторы во времяпролётных анализаторах имеют различную чувствительность к нейтральным и заряженным атомам, что требует нетривиальной процедуры калибровки [14].

Поэтому реальная ситуация такова, что в большинстве РМИ-установок с помощью электростатических анализаторов регистрируются только положительные ионы. Например, по данным 2016 г. серийная установка Qtas 100, производимая фирмой ION-TOF, не оснащена времяпролётным анализатором [15]. Анализ научной литературы за последние 10 лет показывает, что экспериментальным изучением электронного обмена с применением времяпролётных анализаторов активно занимается около семи научных групп в мире.

### 2.3. Подходы к расчётно-теоретическому исследованию электронного обмена

Информация, получаемая из эксперимента, ограничена, поэтому расчётное моделирование электронного обмена важно для понимания его фундаментальных закономерностей. Например, мы можем детектировать вероятность электронного перехода между атомной частицей и поверхностью, но не можем определить распределение электронов, перешедших в металл. В общем случае электронный обмен описывается многоэлектронным нестационарным уравнением Шрёдингера:

$$i \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)}{\partial t} = \hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t). \quad (3)$$

Расчёт резонансного электронного обмена в общем случае является сложной квантово-механической задачей, поэтому для её решения применяется ряд приближений. Часто используется *адиабатическое приближение*, в котором эффективность электронного туннелирования  $\Gamma$  считается зависящей только от расстояния до поверхности, но не учитывается движение атомной частицы и фазы волновой функции [36].

Наиболее простой физический подход к расчёту зарядового состояния рассеянной атомной частицы основан на интегрировании полуклассического *кинетиче-*

*ского уравнения* (или уравнения баланса):

$$\frac{dP}{dt} = \Gamma_{\text{capture}}(z)(1 - P) - \Gamma_{\text{loss}}(z)P. \quad (4)$$

Здесь  $P$  — вероятность нахождения атомной частицы в определённом зарядовом состоянии (например, нейтральный атом Li или отрицательный ион водорода  $\text{H}^-$ ). Скорости подхвата и потери электрона  $\Gamma_{\text{capture}}(z)$  и  $\Gamma_{\text{loss}}(z)$  задаются эмпирически или вычисляются в рамках определённых моделей.

Относительно строгое формальное описание резонансного электронного обмена было предложено в 1980-х годах Р. Брако и Д.М. Ньюнсом — так называемая модель Андерсона–Ньюнса, в которой с помощью теории возмущений рассматривается переход электрона между состояниями атомной частицы и твёрдого тела [8]. В терминах вторичного квантования зависящий от времени гамильтониан Андерсона–Ньюнса имеет вид

$$\hat{H}(z(t)) = \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} + E_a(z(t)) n_a + \sum_{\mathbf{k}} \left( V_{\mathbf{k}}(z(t)) c_{\mathbf{k}}^+ c_a + V_{\mathbf{k}}^*(z(t)) c_a^+ c_{\mathbf{k}} \right), \quad (5)$$

где  $E_{\mathbf{k}}$  — уровни энергии электрона в твёрдом теле,  $E_a(t)$  — энергия электрона на атомной частице,  $V_{\mathbf{k}}$  — матричные элементы взаимодействия,  $n_a = c_a^+ c_a$  и  $n_{\mathbf{k}} = c_{\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{k}}$  — заселённость атомной частицы и состояний решётки.

Однако практическая применимость данной модели ограничена необходимостью задавать матричные элементы взаимодействия, при вычислении которых применяются существенные допущения, включая адиабатическое приближение. Следует отметить, что неадиабатические эффекты электронного обмена оказывают существенное (до двух раз) влияние на конечное зарядовое состояние [37].

В последние десятилетия был разработан метод распространения волновых пакетов (РВП), который, в отличие от двух предыдущих подходов, не опирается на адиабатическое приближение [38–41]. Метод РВП основывается на рассмотрении туннелирования активного электрона с атомной частицы на металлическую поверхность через разделяющий их потенциальный барьер. Металлическая поверхность и атомная частица описываются с помощью псевдопотенциалов, являющихся прямыми аналогами эффективного одноэлектронного потенциала в теории функционала плотности (подробные примеры и характеристики псевдопотенциалов рассмотрены ниже). Эволюция во времени волновой функции активного электрона  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  рассчитывается путём численного решения нестационарного уравнения Шрёдингера:

$$i \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left[ -\frac{\Delta}{2} + V_{\text{atom}}(\mathbf{r}) + V_{\text{surface}}(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (6)$$

В качестве начального значения, как правило, берётся основное состояние активного уровня атомной частицы  $\Psi_0(\mathbf{r})$ . Потенциальный рельеф, видимый активным электроном при взаимодействии атомной частицы с поверхностью металла, получается простой суперпозицией псевдопотенциалов металла  $V_{\text{surface}}$  и атомной частицы  $V_{\text{atom}}$ , что является допустимым приближением, если

расстояние между атомной частицей и поверхностью превышает 3 ат. ед. [13].

Уравнение (6) описывает туннелирование электрона через потенциальный барьер, разделяющий атомную частицу и поверхность. Численное решение уравнения Шрёдингера (6) даёт зависимость волновой функции активного электрона от координат и времени  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  и соответственно плотность функции распределения активного электрона в каждый момент времени  $\rho(\mathbf{r}, t) = \Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t)$ . Проецируя  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  на основное состояние электрона на атомной частице, получаем автокорреляционную функцию системы:

$$A(t) = \langle \Psi_0(\mathbf{r}) | \Psi(\mathbf{r}, t) \rangle, \quad (7)$$

квадрат модуля которой даёт заселённость атомной частицы, т.е. вероятность нахождения на ней электрона в основном состоянии:

$$P(t) = |A(t)|^2. \quad (8)$$

Для вычисления вероятности электронного перехода, т.е. вероятности подхвата или потери электрона атомной частицей, необходимо корректно задать траекторию движения атомной частицы, её начальное зарядовое состояние и определить области, в которых возможна потеря или подхват электрона.

Помимо прямого моделирования потери электрона атомной частицей, метод РВП может применяться для расчёта эффективности электронного обмена (ширины уровня) для последующего решения кинетического уравнения. В грубом приближении энергетическое положение и ширина уровня атомной частицы определяются из аппроксимации распада основного состояния электрона по экспоненциальному закону:

$$|A(t)|^2 = \langle \Psi_0(\mathbf{r}) | \Psi(\mathbf{r}, t) \rangle \approx \exp(-iEt) \exp(-\Gamma t), \quad (9)$$

т.е. энергетическое положение (в атомной системе единиц) есть частота осциллирующей автокорреляционной функции, а ширина уровня — показатель затухания её модуля. Более точные характеристики резонансного перехода, включая плотность электронных состояний и ширину атомного уровня, получаются из преобразования Лапласа от автокорреляционной функции системы  $A(t)$ :

$$|G(\omega)|^2 \equiv \left| \int_0^\infty dt \exp(i\omega t) A(t) \right|^2. \quad (10)$$

Следует отметить, что, согласно работе [39], конкретный вид волновой функции основного состояния активного электрона  $\Psi_0(\mathbf{r})$  практически не влияет на эффективность электронного перехода.

Поскольку в методе РВП не используется адиабатическое приближение, то с его помощью можно моделировать "тонкие" неадиабатические эффекты [37], что является важным преимуществом метода [42]. Другим важным преимуществом метода РВП является возможность непосредственной визуализации динамики электронного перехода (эволюции электронной плотности во времени и пространстве), в отличие от модели Андерсона–Ньюна и кинетического уравнения, в которых рассчитываются только заселённости уровней.

К недостаткам метода следует отнести ограниченную область применимости: в своём базовом виде метод РВП

подходит для описания перехода электрона с атомной частицы на металлическую поверхность. Однако метод РВП был успешно применён и для описания подхвата электрона при нейтрализации ионов щелочных металлов [37]. Прямое моделирование подхвата электрона атомной частицей затруднено в силу того, что электронные состояния в металле сложно описать одноэлектронной волновой функцией. Поэтому для моделирования подхвата электрона используется полуэмпирическая концепция потери электронной дырки атомной частицей [37]. Более подробно данные вопросы рассмотрены в работе [38].

Форма и параметры потенциалов, описывающих различные атомные частицы, включая отрицательный ион водорода и ионы щелочных металлов, приведены в работах [43, 44]. Псевдопотенциал для описания металлической поверхности в общем случае является одноэлектронным эффективным потенциалом, используемым в уравнениях Кона–Шэма (теория функционала плотности). По сути, он описывает потенциальный рельеф, который "видит" активный электрон в твёрдом теле. Однако, поскольку работа с трёхмерными псевдопотенциалами затруднена из-за численной сложности, широкое применение получили одномерные модельные псевдопотенциалы, зависящие только от расстояния до поверхности [45, 46]. Помимо потенциального рельефа внутри твёрдого тела они учитывают приповерхностный потенциальный барьер, возникающий в результате взаимодействия электрона с зарядом изображения. Следует отметить, что параметры модельных псевдопотенциалов обоих типов подбирались путём сопоставления с результатами расчётов на основе теории функционала плотности и экспериментами по электронной эмиссии. Более детальное описание псевдопотенциалов для различных типов металлических поверхностей приведено в разделах 3.1 и 3.2.

В силу численной сложности прямого решения трёхмерного нестационарного уравнения Шрёдингера до недавнего времени использовались приближённые одно- и двумерные методики, рассматривавшие задачу в приближении сферической или цилиндрической симметрии соответственно. Однако недавно была реализована трёхмерная версия метода распространения волновых пакетов, использующая трёхмерные потенциалы, которые описывают металлическую поверхность на атомном уровне [47–49].

### 3. Общие закономерности резонансного электронного обмена

При изучении электронного обмена атомных частиц с поверхностью металлов в качестве эталонной задачи часто рассматривается формирование или распад отрицательного иона водорода. Это обусловлено как относительно простым теоретическим описанием иона  $H^-$  (см. аналитический потенциал в работе [44]), так и тем, что вероятность формирования иона  $H^-$  существенно зависит от свойств поверхности и параметров рассеяния. Например, для более "простой" с точки зрения теоретического описания задачи нейтрализации  $H^+$  на металлической поверхности вероятность нейтрализации приближается к 100 %, поэтому данная задача не подходит для выявления факторов, влияющих на электронный обмен. Следует отметить, что закономерности формирования



ряда других отрицательных ионов ( $O^-$ ,  $S^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$  и т.д.) соответствуют закономерностям формирования  $H^-$  [36].

Основными факторами, влияющими на вероятность зарядового обмена (электронного перехода), являются свойства поверхности и скорость отлёта рассеянной атомной частицы от поверхности [50–53]. При фиксированном угле рассеяния скорость отлёта атомной частицы определяется энергией первичного пучка. Нормальная компонента скорости отлёта атомной частицы определяет время взаимодействия с поверхностью и поэтому влияет на электронный обмен. Параллельная компонента скорости оказывает существенное влияние на электронный обмен при скользящем рассеянии ионов вследствие кинематического эффекта (см. раздел 2.1.3.4). Зенитный угол вылета относительно поверхности влияет на электронный обмен в основном за счёт изменения нормальной компоненты скорости атомной частицы и соответственно времени взаимодействия с поверхностью. Азимутальное направление движения пучка, т.е. влияние кристаллической структуры поверхности, наиболее заметно проявляется при скользящем рассеянии. Угол падения первичного пучка медленных ионов не оказывает существенного влияния на электронный обмен с металлическими поверхностями в силу эффекта потери памяти о начальном зарядовом состоянии (см. раздел 2.1.3.3).

Акцент в разделе 3 сделан на интерпретации и расчётно-теоретическом описании экспериментальных данных в части нейтрализации ионов щелочных металлов и формирования/распада отрицательных ионов. Первые теоретические работы были посвящены рассмотрению электронного обмена с металлами, описываемыми моделью свободных электронов (см. раздел 3.1). В разделе 3.2 рассматривается электронный обмен с учётом реалистичной электронной структуры и неадиабатические эффекты электронного обмена. В разделе 3.3 изучается влияние энергии ионного пучка (скорости атомных частиц) на вероятность электронного обмена и связанный с этим эффект параллельной скорости. Электронный обмен с поверхностями, содержащими наносистемы, дефекты и адсорбированные атомы, рассмотрен в разделах 3.4 и 3.5 соответственно.

### 3.1. Общие закономерности электронного обмена с металлами в модели свободных электронов

Ряд важных явлений в металлах объясняется с помощью модели свободных электронов. В рамках этой модели предполагается, что положительно заряженные ионные остовы металла эффективно экранируются валентными электронами, поэтому на электроны действует постоянный потенциал, не зависящий от кристаллической структуры металла. Электроны проводимости рассматриваются как идеальный ферми-газ, а их волновые функции описываются плоскими волнами. Зонная структура в этом случае соответствует параболическому закону дисперсии. В пространстве волновых векторов все занятые электронные состояния находятся внутри так называемой сферы Ферми ( $k_F = \sqrt{2E_F}$ ).

Металлическая поверхность в модели свободных электронов может быть описана с помощью потенциала Дженнинга [45], представляющего собой потенциальную яму с плоским дном внутри металла, и потенциальный барьер, учитывающий взаимодействие электрона с

зарядом изображения в области вакуума:

$$V_J(z) = \begin{cases} \frac{1 - \exp(\lambda z)}{4z}, & z < 0, \\ \frac{-U_0}{1 + A \exp(-Bz)}, & z \geq 0, \end{cases} \quad (11)$$

где  $B = U_0/A$ ;  $A = -1 + 2U_0/\lambda$ , а значения параметров  $U_0$  и  $\lambda$  для ряда поверхностей, включая Al(100), Ni(100), Cu(110), Ag(110), W(100), W(110), приведены в работе [45]. Потенциал Дженнинга зависит только от расстояния до поверхности.

Модель свободных электронов предполагает свободное движение электронов внутри металла во всех направлениях. Поэтому если рассматривать переход электрона с атомной частицы в металл, то электрон туннелирует вдоль нормали к поверхности и распространяется неограниченно в глубь металла. Возможность обратного туннелирования электрона при этом практически отсутствует. Заселённость атомной частицы во времени является убывающей экспоненциальной функцией.

В случае металлов, описываемых моделью свободных электронов, при малых энергиях атомных частиц (до нескольких килоэлектронвольт), как правило, применимо адиабатическое приближение. Эффективность электронного обмена  $\Gamma(z)$  экспоненциально убывает с ростом расстояния до поверхности. Вероятность электронного перехода может быть рассчитана с помощью кинетического уравнения (см. раздел 2.3). Модель Андерсона–Ньюнса также даёт хорошие результаты в случае электронного обмена с поверхностями, описываемыми моделью свободных электронов. На рисунке 6 показана вероятность формирования ионов  $H^-$  в зависимости от нормальной скорости отлёта атомной частицы от поверхности W(110), покрытой адсорбентом Cs. Немонотонность представленной зависимости объясняется в оригинальной работе [54] как следствие проявления ки-

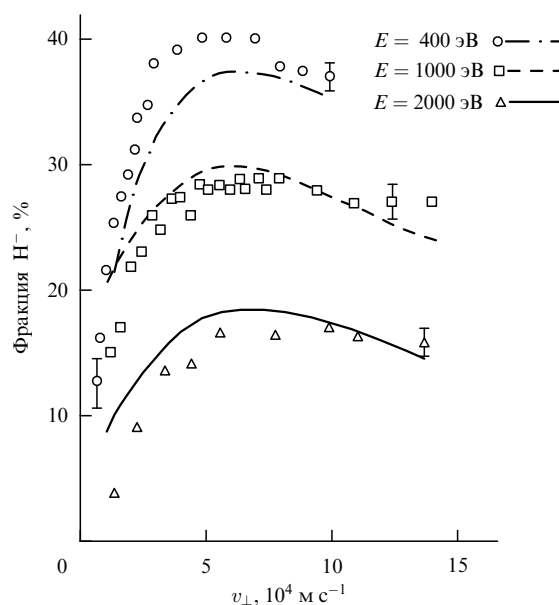


Рис. 6. Вероятность формирования ионов  $H^-$  как функция нормальной скорости отлёта ионов от поверхности W(110), покрытой адсорбентом Cs [54]. Символами отображены экспериментальные данные, а сплошными линиями — результаты расчётов с помощью модели Андерсона–Ньюнса.

нематического эффекта (см. раздел 2.1.3.4). Следует отметить, что в данной работе энергетическое положение иона  $H^-$  не вычислялось из общих принципов, а являлось параметром аппроксимации.

### 3.2. Учёт реалистичной электронной структуры металлов и неадиабатических эффектов электронного обмена

Идеализированная модель свободных электронов хорошо применима к некоторым металлам, например алюминию. Но для многих других металлических поверхностей требуется учитывать их настоящую электронную структуру [25]. В силу трёхмерной кристаллической структуры реальных металлов могут возникать зоны, в которых запрещено движение электронов в некоторых направлениях в определённом интервале энергий. Отметим, что при этом электрон может двигаться в других направлениях, поэтому такие зоны не являются традиционными ("полностью") запрещёнными зонами. В случае металлических поверхностей с ограниченным движением электрона вдоль нормали применяется термин *спроецированная запрещённая зона* (projected band gap). Движение электрона вдоль нормали ограничено для поверхностей (100) и (111) ряда металлов, например Ag, Cu, Au.

На рисунке 7 показана электронная структура поверхности Cu(111) вблизи центра зоны Бриллюэна ( $k_z = 0$ ,  $k_{||} = 0$ ). В этом случае движение электрона вдоль нормали к поверхности ограничено в интервале энергий от  $-0,7$  до  $-5,8$  эВ относительно уровня вакуума. Для поверхностей с ограниченным движением электрона могут существовать истинные (невырожденные) поверхностные и мнимые электронные состояния [46]. Поверхностные и мнимые состояния локализируются в приповерхностной области в результате того, что, с одной стороны, электрон не может "проникнуть" в глубь металла в силу ограничения распространения вдоль нормали, а с другой стороны, электрон не может отдалиться от поверхности

в зону вакуума, так как находится под действием притягивающего потенциала заряда изображения.

Для описания металлических поверхностей с ограниченным движением электрона часто используется одномерный периодический потенциал, предложенный в работе [46]. Потенциал задаётся следующим образом:

$$\begin{aligned} V_1(z) &= A_{10} + A_1 \cos\left(\frac{2\pi z}{a_s}\right), & z \leq 0, \\ V_2(z) &= -A_{20} + A_2 \cos(\beta(z)), & 0 < z \leq z_1, \\ V_3(z) &= A_3 \exp(-\alpha(z - z_{im})), & z_1 < z \leq z_{im}, \\ V_4(z) &= \frac{\exp[-\lambda(z - z_{im})] - 1}{4(z - z_{im})}, & z_{im} < z, \end{aligned} \quad (12)$$

где параметры  $a_s$ ,  $A_{10}$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $\beta$  определяются путём сопоставления с экспериментальными данными, а остальные параметры находятся из условия непрерывности потенциала и его первой производной [46]. Вышеуказанный потенциал учитывает реалистичную электронную структуру металлов и корректно описывает энергию и локализацию мнимых и поверхностных состояний. В оригинальной работе [46] приведены параметры псевдопотенциала для поверхностей Cu(100), Cu(111), Ag(100), Ag(111), Au(100), Au(111), Al(111), Li(110), Na(110), Be(0001), Mg(0001).

Ограничение движения электрона вдоль нормали к поверхности значительно влияет на электронный обмен, поскольку нормальное направление предпочтительно для туннелирования электрона между атомной частицей и металлом. Если рассматривать переход электрона с атомной частицы в металл, то электрон изначально туннелирует вдоль нормали к поверхности, но "отражается" от периодического псевдопотенциала и вынужден распространяться преимущественно параллельно поверхности, т.е. электрон занимает разрешённые состояния с достаточно большими значениями  $k_{||}$ . Например, для электрона, находящегося на уровне Ферми Cu(111),  $k_{||}$  должно быть не менее 0,15 ат. ед. ( $0,3 \text{ \AA}^{-1}$ ). Так же в этом случае заселяются и играют значимую роль в электронном обмене поверхностные и мнимые электронные состояния; подробно данный вопрос рассмотрен в работе [42].

Для большинства поверхностей с ограниченным движением электронов адиабатическое приближение неприменимо или приводит к существенным погрешностям. Неадиабатические эффекты электронного обмена рассмотрены в работе [37] на примере нейтрализации ионов  $Li^+$  на поверхности Ag(100) с ограниченным движением электронов вдоль нормали. В работе сравнивались результаты "адиабатических" расчётов с помощью кинетического уравнения и прямые расчёты методом РВП, учитывающим неадиабатические эффекты. Из рисунка 8 видно, что результаты расчёта в адиабатическом приближении вдвое отличаются от эксперимента, в то время как динамические расчёты методом РВП с учётом реалистичной электронной структуры металла количественно описывают экспериментальные данные.

Модель Андерсона–Ньюнса, как и метод РВП, может учитывать реалистичную электронную структуру металла. Например, в относительно свежей работе [55] приведены расчёты электронного обмена с учётом трёх-

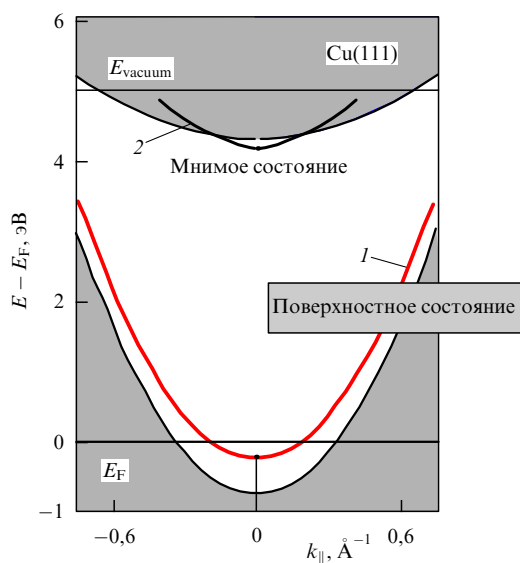
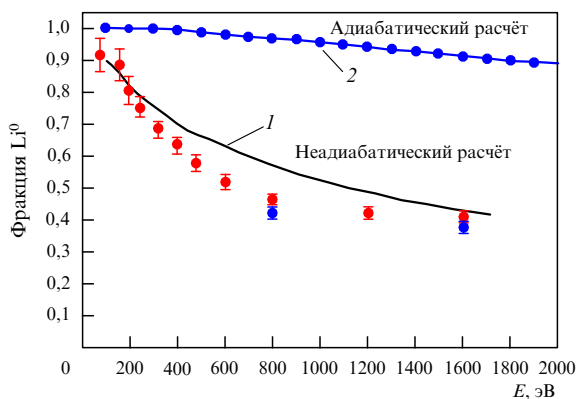


Рис. 7. Электронная структура поверхности Cu(111). Разрешённые энергии электрона представлены как функция параллельной поверхности компоненты волнового вектора электрона. Серая область соответствует разрешённым состояниям, красной линией (1) показано поверхностное состояние, чёрной линией (2) — мнимое состояние.



**Рис. 8.** Сравнение экспериментальной и расчётных зависимостей вероятности нейтрализации  $\text{Li}^+$  от энергии первичного пучка при отлёте от поверхности  $\text{Ag}(100)$  [37]. Угол падения первичного пучка  $\text{Li}^+$  составляет  $45^\circ$  к поверхности. Спектр рассеянных атомов  $\text{Li}$  ( $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ ) измеряется вдоль нормали к поверхности. Сплошной чёрной линией (1) показаны результаты "неадиабатических" расчётов с помощью метода РВП. Синей линией (2) с круглыми маркерами показаны результаты "адиабатических" расчётов с помощью кинетического уравнения.

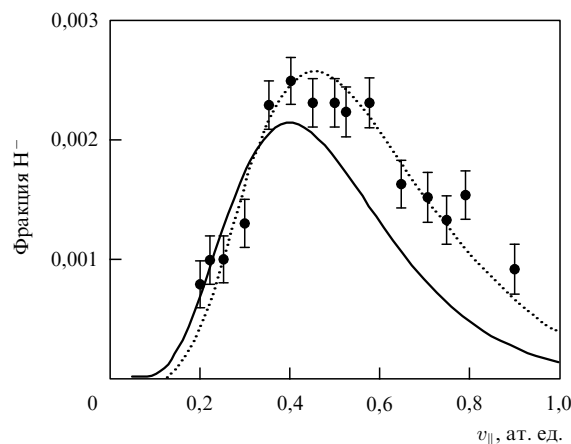
мерной кристаллической структуры металла. Представленные расчёты демонстрируют зависимость вероятности электронного перехода от азимутального направления движения атомной частицы. Однако не проводится сопоставления с соответствующими экспериментами, в которых проявляется ориентационная (азимутальная) зависимость электронного обмена (см., например, работу [6] и раздел 3.3.1). Поскольку при вычислении матричных элементов взаимодействия в модели Андерсона – Ньюнса используется адиабатическое приближение, эта модель не подходит для рассмотрения неадиабатических эффектов электронного обмена (см. некоторые примеры в разделе 3.3.2).

### 3.3. Влияние скорости атомной частицы на электронный обмен

Рассеяние ионов можно условно разделить на рассеяние под нормальными углами (угол падения/отражения более  $30^\circ$  относительно поверхности) и скользящее рассеяние (угол падения/отражения менее  $30^\circ$  относительно поверхности). Электронный обмен в этих случаях принято рассматривать отдельно, так как в них проявляются различные эффекты электронного обмена.

В случае скользящего рассеяния (см. раздел 3.3.1) применимо адиабатическое приближение, так как нормальная компонента скорости отлёта атомных частиц составляет около 0,01 ат. ед. При рассеянии под нормальными углами (см. раздел 3.3.2) могут проявляться неадиабатические эффекты электронного обмена.

**3.3.1. Скользящее рассеяние.** Типичной задачей является формирование отрицательного иона водорода при рассеянии первичного пучка  $\text{H}^+$  под скользящими углами. Напомним, что нейтрализация первичного пучка  $\text{H}^+$  осуществляется за счёт резонансных и оже-процессов в непосредственной близости от поверхности с вероятностью, близкой к 100 %, а далее происходит формирование иона  $\text{H}^-$  за счёт конкурирующих резонансных процессов потери и подхвата электрона. При скользящем рассеянии атомных частиц существенную роль в



**Рис. 9.** Сравнение экспериментальной и расчётной вероятностей формирования ионов  $\text{H}^-$  при рассеянии на поверхности  $\text{Al}(111)$  в зависимости от параллельной поверхности компоненты скорости ионного пучка [6].

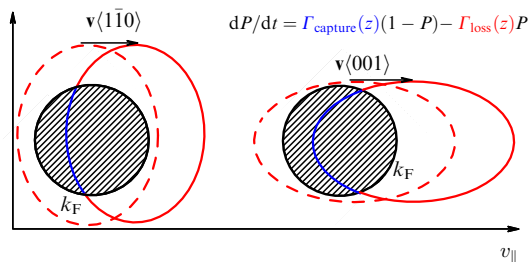
электронном обмене играет кинематический эффект (см. раздел 2.1.3.4) или эффект параллельной скорости [6, 36, 56, 57].

Общей закономерностью при скользящем рассеянии является колоколообразная или монотонно убывающая зависимость вероятности электронного перехода от параллельной компоненты скорости ионов (рис. 9). Вид данной зависимости хорошо объясняется моделью пересекающихся сфер Ферми металла и переходящего электрона, в которой вероятность перехода пропорциональна площади пересечения сфер. С учётом преобразования распределения электрона в  $k$ -пространстве из движущейся системы отсчёта, связанной с ионом, в неподвижную систему отсчёта, связанную с поверхностью, происходит относительное смещение двух сфер на величину скорости движения иона. Таким образом, площадь пересечения двух сфер зависит от величины параллельной скорости иона. А колоколообразная зависимость вероятности формирования  $\text{H}^-$  хорошо объясняется из геометрических соображений.

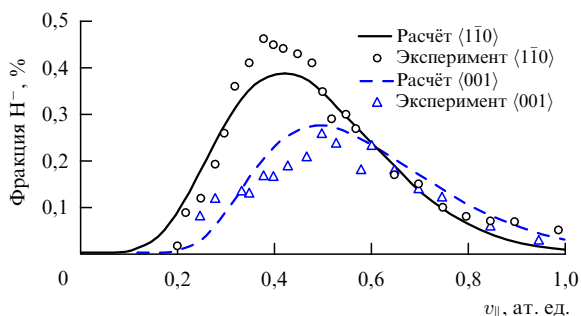
В экспериментальной работе 2000 г. [36] была зарегистрирована зависимость вероятности формирования от азимутального угла при скользящем рассеянии  $\text{H}^-$  на поверхности  $\text{Cu}(110)$ , причём для поверхности  $\text{Cu}(111)$  азимутальная зависимость не проявлялась. Для объяснения данного факта в модели пересекающихся сфер Ферми была учтена анизотропия распространения электрона на поверхности  $\text{Cu}(110)$  [38]. Из-за анизотропии распределение активного электрона в  $k$ -пространстве имеет вид эллипсоида, а не сферы. Следовательно, площадь пересечения эллипсоида и сферы зависит не только от величины параллельной скорости, но и от азимутального направления движения атомной частицы (рис. 10).

Благодаря учёту анизотропии распространения электрона было дано количественное объяснение экспериментальных данных по зависимости вероятности формирования ионов  $\text{H}^-$  от азимутального угла при скользящем рассеянии на поверхности  $\text{Cu}(110)$  (рис. 11).

**3.3.2. Рассеяние под нормальными углами.** Влияние скорости (энергии) атомной частицы при рассеянии под нормальными углами рассмотрим на примере нейтрализации положительных ионов щелочных металлов. При-



**Рис. 10.** (В цвете онлайн.) Иллюстрация пересечения сферы Ферми металла с эллипсоидом распределения вероятности нахождения активного электрона.

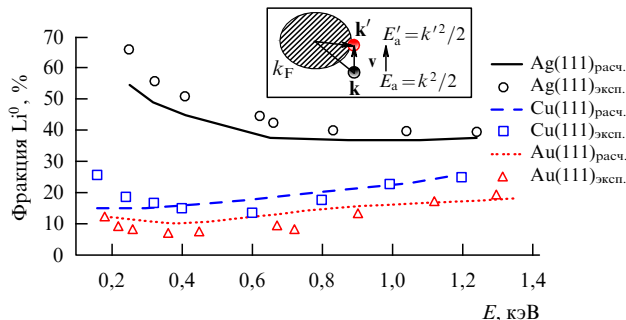


**Рис. 11.** Сравнение результатов расчётов [38] с экспериментальными данными [6, 13, 36]. Показана фракция ионов  $H^-$ , рассеянных от поверхности  $Cu(110)$ , как функция параллельной поверхности компоненты скорости ионного пучка. Нормальная компонента скорости первичного пучка  $H^+$  составляет 0,02 ат. ед.

мер экспериментальной зависимости вероятности нейтрализации от энергии отлёта атомной частицы приведён на рис. 8. Видно, что вероятность нейтрализации уменьшается при увеличении энергии (скорости) отлёта атомной частицы. Убывающий характер зависимости логично объясняется тем, что при малых скоростях отлёта время взаимодействия с поверхностью больше, поэтому вероятность подхвата электрона положительным ионом увеличивается.

Однако в работе [52] был обнаружен интересный экспериментальный эффект. В отличие от поверхностей  $Ag(100)$  и  $Ag(111)$ , фракция выхода  $Li^0$  при электронном обмене с поверхностями  $Cu(111)$  и  $Au(111)$  немонотонным образом зависит от энергии пучка (рис. 12). Отметим, что рассеянные частицы детектировались вдоль нормали к поверхности, поэтому данные результаты не связаны с эффектом параллельной скорости. В оригинальной работе были представлены результаты расчётов только для поверхности  $Ag$  со свободным движением электрона, а вопрос немонотонной энергетической зависимости фракции выхода  $Li^0$  оставлен открытым.

В более поздних работах 2017 и 2012 гг. зависимость вероятности нейтрализации ионов щелочных металлов от энергии вылета изучалась теоретически с помощью модели Андерсона–Ньюнса [31, 58]. Для расчёта матричных элементов взаимодействия в первом случае использовалась теория функционала плотности, а во втором — метод линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО). Результаты расчётов в работе [31] существенно разнятся с экспериментальными данными, хотя в отдельных случаях наблюдается качественное совпадение расчётных и экспериментальных зависимостей. При этом



**Рис. 12.** Расчётная [38] и экспериментальная [52] фракция выхода  $Li^0$  как функция энергии первичного пучка для различных поверхностей (см. легенду). Угол падения первичного пучка  $Li^+$  составляет  $45^\circ$  к поверхности. Спектр рассеянных атомов  $Li$  ( $Li^+/Li^0$ ) измеряется вдоль нормали к поверхности. На вставке проиллюстрирована усовершенствованная физическая модель формирования конечного зарядового состояния:  $k_F$  — сфера Ферми металла,  $k$  и  $E_a$  — волновой вектор и энергия активного электрона при статическом рассмотрении,  $k'$  и  $E'_a$  — волновой вектор и энергия активного электрона с учётом движения атомной частицы (см. комментарии в тексте).

представленные расчёты в целом не объясняют немонотонный характер энергетической зависимости вероятности нейтрализации. Результаты расчётов в работе [58] дают полуколичественное совпадение с экспериментальными данными для нормальной компоненты энергии отлёта порядка 1 кэВ. Однако представленная модель не может объяснить высокую вероятность нейтрализации ( $> 70\%$ ) положительных ионов при малых энергиях отлёта ( $\sim 200$  эВ).

Немонотонная энергетическая зависимость вероятности нейтрализации ионов щелочных металлов была объяснена в работе [38] разницей в энергиях уровня Ферми для рассматриваемых поверхностей и различием в зависимости  $z_F$  от скорости атомной частицы (см. модель нейтрализации ионов щелочных металлов в разделе 2.1.3.5). В статическом случае для поверхности  $Ag$  ( $E_F = -4,5$  эВ)  $z_F$  составляет около 7 ат. ед. В случае поверхностей  $Cu(111)$  и  $Au(111)$  расстояние пересечения с уровнем Ферми составляет порядка 8–10 ат. ед., так как уровень Ферми для этих металлов находится ниже ( $-4,94$  эВ и  $-5,1$  эВ соответственно). Для движущейся атомной частицы надо учитывать поправку к энергетическому положению

$$\Delta E_a(z) = \frac{|k'|^2}{2} - \frac{|k|^2}{2} = \frac{|v|^2}{2} - \mathbf{vk}.$$

Это приводит к зависимости  $z_F$  от скорости атомной частицы. Абсолютная величина смещения энергетического положения для экспериментального диапазона энергий пучка составляет 0,05–0,2 эВ и слабо зависит от материала мишени. Но вблизи точки пересечения  $z_F$  зависимость  $E(z)$  меняется быстрее для поверхностей  $Ag(100)/Ag(111)$ , чем для поверхностей  $Cu(111)$  и  $Au(111)$ . Следовательно, для того чтобы компенсировать одно и то же смещение энергетического положения в случае поверхностей  $Ag(100)/Ag(111)$ , требуется меньшее изменение  $z_F$ . В представленных расчётах диапазон изменения  $z_F$  составил 5,8–6,2 ат. ед. для  $Ag(100)$ , 6,5–7,0 ат. ед. для  $Ag(111)$ , 7,7–8,4 ат. ед. для  $Cu(111)$  и 7,8–9,1 ат. ед. для  $Au(111)$ .



В соответствии с вышеизложенным, качественное объяснение немонотонной энергетической зависимости фракции выхода  $\text{Li}^0$  заключается в балансе между влиянием времени взаимодействия (уменьшается при увеличении энергии) и усреднённой эффективности электронного обмена (увеличивается с энергией в силу уменьшения  $z_F$ ). Для малых энергий  $\text{Li}$  изменения  $z_F$  невелики и вероятность нейтрализации  $\text{Li}^+$  определяется временем взаимодействия. Для больших энергий  $\text{Li}$  значение  $z_F$  существенно уменьшается (на величину до 1 ат. ед.), что приводит к увеличению эффективности электронного обмена и увеличению вероятности нейтрализации  $\text{Li}^+$ .

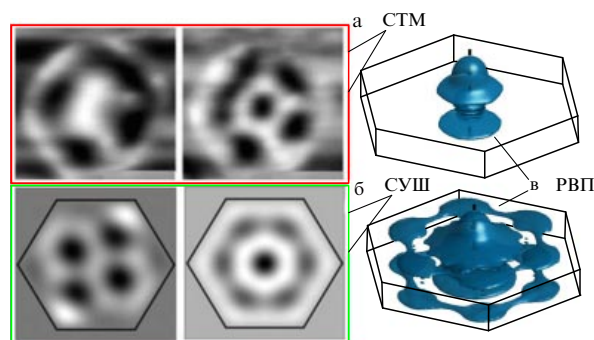
### 3.4. Электронный обмен с наносистемами

В предыдущих разделах был рассмотрен электронный обмен с массивными (полубесконечными) образцами в приближении свободных электронов и с учётом реалистичной электронной структуры металла. Ограничение размеров металлического образца также влияет на его электронную структуру: энергия электронов квантуется, а пространственное распределение электронной плотности имеет дискретный характер (см. СТМ-изображения на рис. 13 [59]) (СТМ — сканирующая туннельная микроскопия); т.е. электрон в наносистеме описывается не плоскими волнами, а набором дискретных состояний, в которых он может находиться. Соответственно ограничение размеров образца будет влиять и на электронный обмен с атомными частицами [60–66]. С точки зрения фундаментальной науки квантовое поведение наноструктур перспективно для развития разнообразных новых технологий, например, одноэлектронных транзисторов или молекулярных компьютеров [67, 68]. В части практического применения наноструктуры уже используются в качестве газовых сенсоров [69–72] и катализаторов [73] (см. также раздел 4.3.1).

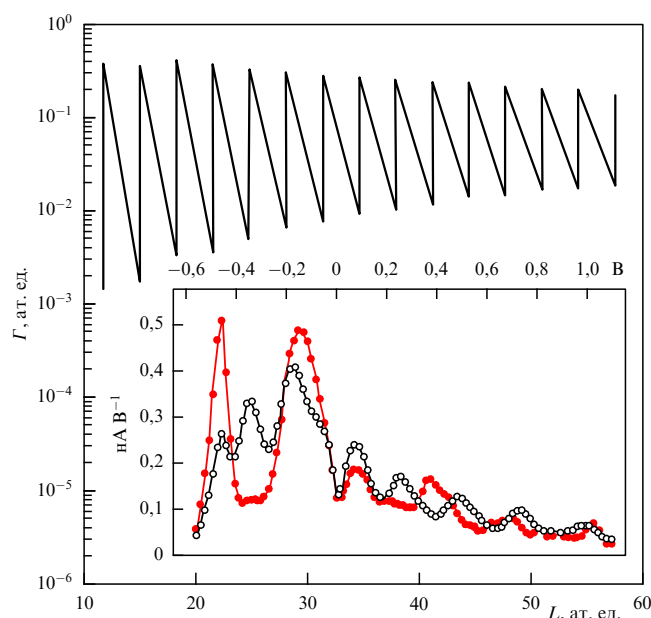
Теоретическое изучение электронного обмена с наносистемами начиналось с рассмотрения электронного обмена с тонкими металлическими плёнками [74]. На качественном уровне электронный обмен с наносистемами аналогичен случаю поверхностей с ограниченным движением электрона: распределение электронной плотности имеет дискретный характер, а электрон распространяется преимущественно параллельно поверхности (рис. 13в). На рисунке 13 показано дискретное распределение электронной плотности в кластере  $\text{Ag}$ . Видно, что результаты расчётов (рис. 13б, в [75]) хорошо соотносятся с данными, полученными с помощью СТМ (рис. 13а).

Если при электронном обмене с массивным образцом основным фактором, определяющим эффективность электронного обмена, является расстояние между атомной частицей и поверхностью, то в случае наносистем эффективность электронного обмена так же сильно (до одного порядка) зависит от размеров наносистемы и латерального положения атомной частицы. Ключевым моментом является то, что эффективность электронного обмена с наносистемами зависит от выполнения резонансных условий. Наибольшую эффективность электронный обмен демонстрирует, когда энергетическое положение атомной частицы соответствует одному из дискретных уровней энергии наносистемы. В свою очередь, набор дискретных уровней энергии электрона в наносистеме зависит от её размеров.

В работе [60] была численно изучена модельная задача электронного обмена иона с тонкими плёнками



**Рис. 13.** Иллюстрация дискретной электронной структуры наносистем. (а) СТМ-изображения электронной плотности для некоторых собственных состояний на поверхности гексагонального нанокластера  $\text{Ag}$  с внутренним диаметром 10,4 нм [59]; (б) результаты расчёта электронной плотности с помощью стационарного уравнения Шрёдингера (СУШ); (в) результаты моделирования туннелирования электрона из иона  $\text{H}^-$  в нанокластер методом РВП через 300 и 600 ат. ед. времени с начала взаимодействия.



**Рис. 14.** Зависимость эффективности электронного туннелирования от толщины плёнки [60]. Эффективность туннелирования (ширина уровня) рассчитывалась для активного электрона иона  $\text{H}^-$ , находящегося на расстоянии 8 ат. ед. от поверхности плёнки  $\text{Al}$ . На вставке — экспериментальные зависимости дифференциальной проводимости от напряжения смещения для двух различных латеральных положений иглы микроскопа [79].

различной толщины при фиксированном положении иона. Было показано, что ширина уровня является немонотонной функцией толщины плёнки (квантово-размерный эффект электронного обмена с бесконечной тонкой плёнкой, рис. 14). В работе [76] изучался электронный обмен с кластером атомов и была продемонстрирована зависимость эффективности электронного обмена от латерального положения иона относительно кластера. В работах [62, 66] было показано проявление квантово-размерного эффекта при изменении радиуса тонкой островковой плёнки. Также было показано, что квантово-размерный эффект проявляется при радиальном размере островковой плёнки не более 100 ат. ед., так как при больших размерах расстояние между соседними

дискретными уровнями энергии становится меньше уширения энергетического уровня атомной частицы, а характер электронного обмена соответствует взаимодействию с массивным образцом.

При рассмотрении динамической задачи, когда ион налетает на поверхность, необходимо учитывать минимальное время, необходимое для проявления квантово-размерного эффекта. Характерный порядок значения минимального времени взаимодействия составляет 500 ат. ед., что соответствует максимальной скорости ионов порядка 0,05 ат. ед. (или энергии  $\sim 60$  эВ для ионов водорода и 2,5 кэВ для ионов аргона).

Отметим, что наблюдение эффектов, связанных с дискретной электронной структурой наносистем, в экспериментах по электронному обмену с атомными частицами затруднено (маловероятно), так как в процессе движения атомной частицы происходит электронный обмен с несколькими уровнями и, таким образом, дискретность электронной структуры "усредняется". Для изучения электронной структуры металлических нанокластеров широко применяется сканирующая туннельная микроскопия [77, 78]. В режиме СТМ при фиксированном положении иглы микроскопа зависимость дифференциальной проводимости  $dI/dV$  от напряжения смещения имеет чётко выраженные максимумы, соответствующие дискретной плотности электронных состояний в нанокластере [79] (см. вставку на рис. 14). Причиной как осцилляций дифференциальной проводимости, так и осцилляций эффективности электронного обмена является дискретная электронная структура наносистем.

### 3.5. Электронный обмен с поверхностями, содержащими дефекты или адсорбаты

Изучение поверхностей, покрытых адсорбатами или содержащих дефекты (реконструкция поверхности, ступени и т.д.), представляет интерес, так как электронный обмен существенно зависит от структуры и электронных свойств поверхности.

Влияние адсорбатов принято рассматривать на микроскопическом и макроскопическом уровнях [80]. На микроскопическом уровне атом адсорбата меняет локальный электростатический потенциал в своей окрестности. Поэтому вероятность электронного перехода будет зависеть от точки падения атомной частицы на поверхность [81, 82].

На макроскопическом уровне покрытие поверхности адсорбатом может приводить к существенному изменению работы выхода металла, что значительно повышает вероятность подхвата электрона атомной частицей. На рисунке 15 показано, что вероятность нейтрализации  $\text{Li}^+$  на поверхности  $\text{W}(110)$  изменяется от 0 до 100% при изменении работы выхода с 5,25 до 3,5 эВ за счёт покрытия поверхности атомами Cs. Теоретически измерение вероятности нейтрализации может использоваться для определения работы выхода металлов, однако соответствующие публикации автору неизвестны. Возможно, это связано с существенной погрешностью ( $\sim 0,2$  эВ) и сложностью измерения вероятности нейтрализации<sup>1</sup>. В работе [83] было предложено определять работу выхода

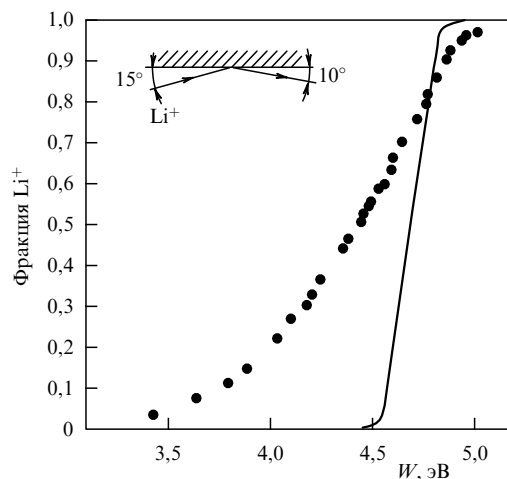


Рис. 15. Фракция  $\text{Li}^+$  как функция работы выхода электрона (зависит от степени покрытия поверхности  $\text{W}(110)$  атомами Cs) [33].

по положению максимума зависимости вероятности нейтрализации от параллельной скорости при скользящем рассеянии ионов (см. примеры в разделе 3.3.1), что потенциально повышает точность измерений до 0,05 эВ.

В некоторых работах моделировалось влияние дефектов поверхности на электронный обмен [84, 85]. Было изучено влияние траекторий ионов по отношению к атомным ступеням, а также реконструкции поверхности Si. Однако проведение соответствующих экспериментальных исследований затруднено в силу сложности подготовки поверхностей с конкретными параметрами и регулярностью дефектов.

## 4. Практическое применение электронного обмена при рассеянии медленных ионов

В прикладном плане электронный обмен атомных частиц с поверхностью преимущественно используется для диагностики элементного состава поверхности [14] и создания высокоэффективных источников отрицательных ионов [13, 86].

При электронном обмене с диэлектрическими поверхностями наблюдается существенная вероятность выхода отрицательных ионов (до 100%). Поэтому данный процесс представляет практический интерес для создания эффективных источников отрицательных ионов. Также электронный обмен может использоваться для генерации возбуждённых атомов, подхвата и эмиссии спин-поляризованных электронов (см. обзор [13]).

Одним из важнейших применений электронного обмена является количественная диагностика элементного состава поверхности и кристаллической структуры твёрдых тел с помощью рассеяния медленных ионов (см. раздел 4.1). В разделе 4.1.3 представлены примеры, демонстрирующие, что игнорирование электронного обмена может приводить к кратным ошибкам в определении химического состава поверхности. А в разделе 4.1.4 приведены рекомендации по повышению точности измерения химического состава путём учёта или расчёта вероятности нейтрализации. Метод РМИ обладает наилучшей поверхностной чувствительностью, он позволяет определять состав самого верхнего слоя поверхности [14, 15] (см. раздел 4.2). В разделе 4.3 рассмотрены примеры практического применения метода РМИ.

<sup>1</sup> Для измерения соотношения между нейтральными атомами и положительными ионами требуется применять времяпролётные анализаторы.



#### 4.1. Анализ кристаллической структуры и состава поверхности методом рассеяния медленных ионов

**4.1.1. Анализ элементного состава поверхности.** Для количественного анализа химического состава поверхности с помощью РМИ был разработан метод эталонных образцов (reference samples). Определение поверхностной концентрации атомов детально описано в работе [14]. Выход ионов, рассеянных от определённого типа атома поверхности ( $S_i$ ), пропорционален концентрации этого элемента  $N_i$ :

$$S_i = I_p t \xi R \eta_i N_i, \quad (13)$$

где  $I_p$  — ток первичного пучка,  $t$  — время накопления сигнала,  $\xi$  — инструментальный фактор, включающий угол сбора детектора, его чувствительность и коэффициент пропускания анализатора,  $R$  — эмпирический фактор, учитывающий неровность поверхности,  $\eta_i$  — элементная чувствительность, которая рассчитывается как

$$\eta_i = P_i^+ \frac{d\sigma_i}{d\Omega},$$

с вероятностью выхода ионов  $P_i^+$  и дифференциальным сечением рассеяния  $d\sigma_i/d\Omega$ .

Зная экспериментальные значения выхода ионов  $S_i$ , относительную поверхностную концентрацию элементов  $n_i$  можно определить следующим образом:

$$n_i = \frac{N_i}{\sum_j N_j} = \frac{S_i/\eta_i}{\sum_j S_j/\eta_j}. \quad (14)$$

Отметим, что большинство факторов из выражения (13) ( $I_p, t, \xi, R$ ) сокращаются, так как не зависят от типа рассеивающего атома.

Для двухкомпонентной поверхности, состоящей из элементов  $A$  и  $B$ , выражение (14) приводится к следующему виду:

$$n_A = \frac{1}{1 + \eta_{A/B} S_B/S_A}, \quad (15)$$

с относительной элементной чувствительностью  $\eta_{A/B} = \eta_A/\eta_B$ .

Сигнал рассеянных ионов  $S_i$  находится из эксперимента, поэтому для определения относительной поверхностной концентрации элементов  $n_i$  с помощью выражений (14) или (15) требуется знать элементную чувствительность. Для её нахождения применяется метод эталонных образцов, суть которого заключается в калибровке относительной элементной чувствительности  $\eta_{A/B}$  на эталонных образцах, — чистых веществах или материалах с известным элементным составом. Поскольку экспериментальные условия одинаковы при измерениях на эталонных и исследуемом образцах, то считается, что метод эталонных образцов учитывает различные сечения рассеяния и нейтрализацию на разных химических элементах. Относительная элементная чувствительность находится из выражения (13):

$$\eta_{A/B} = \frac{\eta_A}{\eta_B} = \frac{I_p t \xi R N_B/S_B}{I_p t \xi R N_A/S_A} = \frac{N_B/S_B}{N_A/S_A}. \quad (16)$$

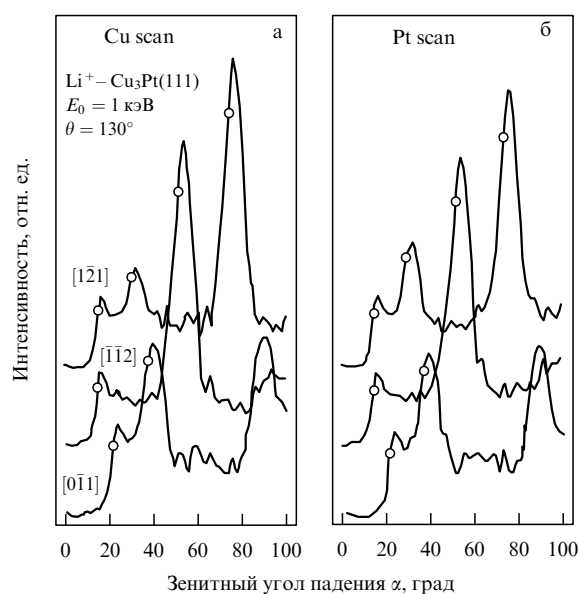
Чувствительность метода РМИ, т.е. минимальная регистрируемая поверхностная концентрация элемента,

зависит от соотношения масс падающих ионов и исследуемого элемента; типичные значения чувствительности находятся в диапазоне 0,01–1 % [15]. Относительная точность измерения состава поверхности методом РМИ составляет около 10 %. РМИ относится к не разрушающим поверхность методам исследования, так как за время снятия спектров на современных установках расплывается менее 0,5 % монослоя атомов поверхности [87].

#### 4.1.2. Анализ кристаллической структуры методом РМИ.

Проиллюстрируем анализ кристаллической структуры на примере поверхности  $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$  из работы [88]. Анализ базируется на эффекте затенения, в результате которого угловая зависимость выхода ионов образует минимумы. Отметим, что в большинстве РМИ-экспериментов направление (вектор) падения первичного пучка и направление регистрации рассеянных ионов находятся в одной, перпендикулярной к поверхности плоскости. В эксперименте выделяют режим сканирования по азимутальному углу (образец вращается относительно нормали к поверхности) и режимы углового сканирования, в которых изменяется зенитный угол падения или регистрации ионов относительно поверхности.

На рисунке 16 показаны результаты сканирования по зенитному углу падения ионов  $\text{Li}^+$  при рассеянии на поверхности  $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ . Наблюдаемые минимумы выхода рассеянных ионов соответствуют направлению падения пучка вдоль одного из кристаллических направлений, когда атомы верхнего слоя затеняют атомы более глубоких слоёв. Круглыми маркерами на рисунке отмечены критические углы, при которых из тени "выходят" атомы второго, третьего и т.д. слоёв. Отметим, что, зная критические углы и рассчитав радиус конуса затенения, можно оценить изменение расстояния между приповерхностными плоскостями атомов (величину релаксации поверхности). На основании сопоставления экспериментальных угловых спектров (критических углов затенения) с результатами расчётов для модельной кристалли-



**Рис. 16.** Выход ионов  $\text{Li}^+$ , рассеянных с поверхности  $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ , в зависимости от угла падения первичного пучка относительно поверхности [88]. На графиках приведены данные для нескольких азимутальных направлений.

ческой структуры в работе [89] был сделан вывод о том, что в верхнем слое  $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$  атомы  $\text{Cu}$  и  $\text{Pt}$  находятся в одной плоскости с точностью до  $0,05 \text{ \AA}$ .

В работе [90] была показана важность электронного обмена при анализе кристаллической структуры. Было продемонстрировано, что выход нейтральных рассеянных атомов не только на порядок превосходит выход положительных ионов, но также что спектр нейтральных атомов содержит информацию о кристаллической структуре, которая "стирается" при регистрации только заряженных ионов.

**4.1.3. Роль электронного обмена в методе РМИ.** Анализ состава и структуры поверхности методом РМИ в общем случае требует решения обратной задачи [91]. Необходимо построить модель кристаллической структуры и подобрать концентрацию элементов, которые дают нужные угловые и энергетические спектры рассеянных ионов. Для количественной диагностики требуется знать (измерять или вычислять) сечение рассеяния ионов и вероятность нейтрализации ионов [14, 92]. Первая задача достаточно хорошо изучена теоретически; разработанные парные потенциалы взаимодействия хорошо описывают экспериментальные данные по сечению рассеяния [93–95], в то время как электронный обмен изучен в меньшей степени и количественные теоретические/расчётные модели имеются только для сравнительно простых систем (см. раздел 3 и работы [8, 13, 18, 54]).

Отметим, что важность нейтрализации при анализе методом РМИ известна давно. Например, вероятность нейтрализации ионов  $\text{Li}^+$  при рассеянии на  $\text{Ag}(100)$  меняется почти на порядок при изменении энергии вылета иона с 0,2 до 1,2 кэВ [37]. Поэтому корректный учёт электронного обмена критически важен для количественного анализа. В принципе, электронный обмен можно не учитывать при анализе состава поверхности методом РМИ, если регистрировать полную зарядовую фракцию рассеянных частиц (т.е. ионы и нейтральные атомы). Для этой цели применяются времяпролётные анализаторы [14], однако их использование ограничено в силу ряда причин (см. раздел 2.2).

В качестве конкретного примера важности учёта электронного обмена рассмотрим два эксперимента, в которых измерялась концентрация  $\text{Cu}$  и  $\text{Zn}$  при их напылении на поверхность  $\text{Pt}(111)$  [96, 97]. Измерения проводились с помощью рассеяния ионов  $\text{Na}^+$  с энергией 1 кэВ. Для облегчения сопоставления результатов расчётов с оригинальными данными выражение (15) для поверхностной концентрации приведено к виду

$$N_A = \frac{1}{1 + (S_B/S_A)(1/\eta_{B/A})}. \quad (17)$$

Поскольку энергия ионизации  $\text{Na}$  составляет  $-5,14 \text{ эВ}$ , вероятность нейтрализации  $\text{Na}^+$  на исследуемой поверхности  $\text{Cu}/\text{Pt}(111)$  и эталонном образце  $\text{Pt}(111)$  близка к нулю, так как уровень Ферми для этих поверхностей находится существенно ниже уровня  $\text{Na}$ . В то же время работа выхода для эталонного образца  $\text{Cu}(111)$  равняется  $-4,94 \text{ эВ}$ , поэтому вероятность нейтрализации составляет порядка 10% [31]. Следовательно, элементная чувствительность к меди, измеренная на эталонном образце  $\text{Cu}(111)$ , должна быть скорректирована путём деления на коэффициент 0,9. Это эквивалентно умноже-

**Таблица 2.** Экспериментальные данные и результаты анализа состава поверхностей  $\text{Cu}/\text{Pt}(111)$  и  $\text{Zn}/\text{Pt}(111)$ . В левой части показаны экспериментальные данные и результаты измерений из оригинальных работ [96, 97]. В правой части таблицы приведены данные расчёта поверхностной концентрации элементов с учётом нейтрализации ионов  $\text{Na}^+$  на эталонных образцах

| Эксперимент           |           |              |       | Поправка на нейтрализацию |              |       |
|-----------------------|-----------|--------------|-------|---------------------------|--------------|-------|
| $A/B$                 | $S_B/S_A$ | $\eta_{B/A}$ | $N_A$ | $P^+$                     | $\eta_{B/A}$ | $N_A$ |
| $\text{Cu}/\text{Pt}$ | 14,88     | 1,12         | 0,07  | 0,9                       | 1,008        | 0,063 |
| $\text{Zn}/\text{Pt}$ | 64,6      | 3,4          | 0,05  | 0,4                       | 1,19         | 0,018 |

нию относительной элементной чувствительности  $\eta_{\text{Pt}/\text{Cu}}$  на коэффициент 0,9. Соответственно значение 0,07 для поверхностной концентрации  $\text{Cu}$ , полученное в оригинальной работе [96], уменьшится до 0,063. Отметим, что данное изменение несущественно и находится в пределах экспериментальной ошибки. Результаты расчётов приведены в табл. 2.

Гораздо более заметный эффект от нейтрализации проявляется в случае биметаллической поверхности  $\text{Zn}/\text{Pt}(111)$ . Поскольку уровень Ферми для исследуемой поверхности и эталонного образца  $\text{Pt}(111)$  находится существенно ниже уровня  $\text{Na}$ , вероятность нейтрализации  $\text{Na}^+$  на этих поверхностях несущественна. Однако для эталонной поверхности  $\text{Zn}$  работа выхода составляет около 4,4 эВ, следовательно, нейтрализация  $\text{Na}^+$  будет начинаться на меньших расстояниях и происходить заметно более эффективно (см. раздел 2.1.3.5). Согласно экспериментальным данным [31], вероятность нейтрализации  $\text{Na}^+$  на поверхности  $\text{Cu}(110)$  с аналогичной работой выхода оценивается в 60–70%. Следовательно, относительная элементная чувствительность  $\eta_{\text{Pt}/\text{Zn}}$  должна быть умножена на коэффициент 0,4. Это приводит к трёхкратной (!) поправке для поверхностной концентрации  $\text{Zn}$  (см. табл. 2).

Проявление эффекта нейтрализации  $\text{Na}^+$  также становится очевидным из анализа значений относительных элементных чувствительностей  $\eta_{\text{Pt}/\text{Cu}}$  и  $\eta_{\text{Pt}/\text{Zn}}$ , приведённых в работах [96, 97]. Следует пояснить, что эти два эксперимента были выполнены одним научным коллективом и при одинаковых экспериментальных условиях (энергия пучка, угол падения и т.д.). Однако относительные элементные чувствительности существенно различаются:  $\eta_{\text{Pt}/\text{Cu}} = 1,12$ ,  $\eta_{\text{Pt}/\text{Zn}} = 3,14$ . Поскольку  $\text{Cu}$  и  $\text{Zn}$  — соседние элементы в таблице Менделеева, у них близкие значения массы и заряда ядра. Поэтому объяснить такое сильное различие разными сечениями рассеяния не представляется возможным. После учёта нейтрализации ионов значения  $\eta_{\text{Pt}/\text{Cu}}$  и  $\eta_{\text{Pt}/\text{Zn}}$  становятся сопоставимыми (см. табл. 2).

**4.1.4. Повышение точности количественного анализа состава поверхности с помощью рассеяния медленных ионов щелочных металлов.** В данном разделе рассматривается возможность повышения точности анализа элементного состава поверхности в результате учёта нейтрализации в методе РМИ. Напомним, что общепринятый подход к измерению поверхностной концентрации элементов с помощью РМИ основывается на измерении относительной элементной чувствительности на эталонных образцах (см. раздел 4.1.3). Если регистрировать все рассеянные атомные частицы, т.е. в нейтральном и положительном зарядовом состоянии, то эффект нейтра-

лизации учитывать не следует. Однако в силу относительной дороговизны и трудности калибровки время-пролётных анализаторов в большинстве экспериментальных установок регистрируются только положительные ионы с помощью электростатических анализаторов.

Эффектом нейтрализации можно пренебречь, если уровень иона находится выше, чем уровни Ферми всех исследуемых поверхностей (исследуемого образца и эталонных образцов). Это условие, например, выполняется для измерения состава поверхности CuAu(100) с помощью ионов Na<sup>+</sup> [98]. Данное условие будет выполняться для большинства металлических поверхностей, если использовать ионы K<sup>+</sup> (энергия ионизации 4,34 эВ) или Cs<sup>+</sup> (энергия ионизации 3,89 эВ). Однако использование относительно тяжёлых ионов K<sup>+</sup> существенно понижает чувствительность метода РМИ к лёгким элементам.

Если эффектом нейтрализации нельзя пренебречь, то существуют два варианта его учёта:

1. Корректировка данных, полученных методом эталонных образцов.
2. Прямой расчёт элементной чувствительности.

**4.1.4.1. Корректировка данных, полученных методом эталонных образцов.** Напомним, что поверхностная концентрация элемента  $N_i$  определяется как

$$N_i = \frac{S_i/\eta_i}{\sum_j S_j/\eta_j}, \quad (18)$$

где  $S_i$  — сигнал рассеяния от элемента  $i$ ,  $\eta_i$  — элементная чувствительность, измеренная на эталонном образце.

С учётом нейтрализации выражение (18) преобразуется к следующему виду:

$$N_i = \frac{(S_i/P_{i,\text{sample}}^+(E, \theta, \varphi))/(\eta_i/P_{i,\text{reference}}^+(E, \theta, \varphi))}{\sum_j (S_j/P_{j,\text{sample}}^+(E, \theta, \varphi))/(\eta_j/P_{j,\text{reference}}^+(E, \theta, \varphi))}, \quad (19)$$

где  $P_{i,\text{sample}}^+(E, \theta, \varphi)$  и  $P_{i,\text{reference}}^+(E, \theta, \varphi)$  — вероятности сохранения ионом положительного зарядового состояния при рассеянии от поверхности исследуемого образца и от поверхности эталонного образца соответственно.

Вероятность  $P^+(E, \theta, \varphi)$  может быть оценена из имеющихся экспериментальных данных либо рассчитана. Примеры корректировки данных, полученных с помощью эталонных образцов, приведены в разделе 4.1.3.

**4.1.4.2. Прямой расчёт элементной чувствительности.** В этом случае в выражении (18) используются значения элементной чувствительности, рассчитанные по формуле

муле

$$\eta_i = P_i^+(E, \theta, \varphi) \frac{d\sigma_i}{d\Omega}, \quad (20)$$

где дифференциальное сечение рассеяния  $d\sigma_i/d\Omega$  вычисляется методом парных соударений, а вероятность сохранения положительного зарядового состояния  $P_i^+(E, \theta, \varphi)$  рассчитывается согласно [99]. Следует отметить, что ионы, рассеянные от разных химических элементов, будут иметь разную скорость, поэтому  $P_i^+(E, \theta, \varphi)$  будет зависеть от типа рассеивающего элемента.

Отметим, что прямой расчёт элементной чувствительности позволяет в три и более раз сократить количество экспериментов, необходимых для определения поверхностной концентрации химических элементов с помощью РМИ.

## 4.2. Сравнение рассеяния медленных ионов с другими методами исследования поверхности

На сегодняшний день не существует универсальных методов диагностики поверхности, поэтому на практике РМИ часто применяется в сочетании [100] с электронной оже-спектроскопией (ЭОС [101–103]), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС [104]) и масс-спектрометрией расплывённых нейтральных частиц (Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, TOF-SIMS [105]). Каждый из этих методов обладает определёнными преимуществами, а их совокупность позволяет получить более полную информацию о поверхности и поверхностных процессах. Основные характеристики методов РМИ, РФЭС, ЭОС и TOF-SIMS приведены в табл. 3.

Сравнительный анализ показывает, что ключевыми преимуществами метода РМИ являются высокая поверхностная чувствительность и точность количественного анализа химического состава. Метод РМИ — единственный метод, позволяющий определить химический состав самого первого слоя поверхности. Также достоинством метода РМИ является относительно высокая скорость проведения экспериментов и интерпретации результатов, что позволяет изучать динамику изменения химического состава поверхности.

## 4.3. Примеры практического применения метода рассеяния медленных ионов

Высокая поверхностная чувствительность и скорость измерений обуславливают применение РМИ в областях, где требуется знать состав поверхности и наблю-

**Таблица 3.** Сравнение характеристик методов РМИ, РФЭС, ЭОС и TOF-SIMS. Данные по методам РМИ, РФЭС и TOF-SIMS взяты из обзора [15]. Данные по ЭОС взяты из работ [101–104]

| Характеристика                                     | РМИ                        | РФЭС                       | ЭОС                        | TOF-SIMS                       |
|--|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| Поверхностная чувствительность                     | Верхний слой               | 3–10 нм                    | 3–10 нм                    | > 1 нм                         |
| Матричный эффект                                   | Практически нет            | Практически нет            | Есть                       | Сильный                        |
| Количественный анализ                              | Возможен, высокая точность | Возможен, средняя точность | Возможен, средняя точность | Возможен, низкая точность      |
| Информация о химических связях и степени окисления | Нет                        | Есть                       | Есть                       | Анализ молекулярных фрагментов |
| Латеральное разрешение                             | ~ 10 мкм                   | ~ 10 мкм                   | ~ 10 нм                    | < 1 мкм                        |
| Стоимость оборудования                             | 1 млн долл. США            | 500 тыс. долл. США         | 500 тыс. долл. США         | 1 млн долл. США                |

дать за процессами, происходящими на поверхности. Необходимо подчеркнуть, что в сложных материалах поверхностный химический состав может существенно отличаться от объёмного состава, что оказывает влияние на функциональные свойства поверхности. Примерами практических задач, для решения которых необходим метод РМИ, являются: изучение состава поверхности катализаторов, анализ и совершенствование катализа [106, 107]; исследование диффузии в тонкоплёночных структурах полупроводниковых приборов и состава поверхности топливных элементов, а также все прочие задачи, требующие определения состава самого верхнего слоя.

**4.3.1. Изучение состава поверхности катализаторов и поверхностной реакционной способности.** Гетерогенный катализ, при котором катализатор и реагирующие вещества находятся в различных фазовых состояниях, имеет ряд преимуществ и широко применяется в технологических процессах. В роли катализатора, как правило, выступает поверхность твёрдого тела. Химический состав и структура поверхности определяют её каталитические свойства. Метод РМИ необходим для измерения элементного состава поверхности.

В качестве примера рассмотрим поверхность  $(\text{Rh}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_3)/\text{GaN}$ , которая используется для расщепления воды на  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  [108]. При этом чистая поверхность GaN не обладает каталитическими свойствами. С помощью послойного анализа<sup>2</sup> состава методом РМИ было выяснено, что поверхностный слой данного катализатора состоит преимущественно из оксида  $\text{GaO}_x$ , приповерхностная область — из  $\text{GaO}_x\text{N}_y$ , а объём — из GaN. Из этого следует, что атомы азота на поверхности практически отсутствуют и не участвуют в катализе. Также с помощью послойного анализа были определены профили распределения по глубине Cr и Rh (рис. 17). На основе данных измерений было показано обогащение приповерхностной области<sup>3</sup> атомами Cr и Rh. Наряду с этим экспериментальное значение концентрации Rh позволило рассчитать количество молекул  $\text{H}_2$ , производимых в единицу времени.

Электронный обмен ионов с поверхностью важен не только для диагностики состава поверхности катали-

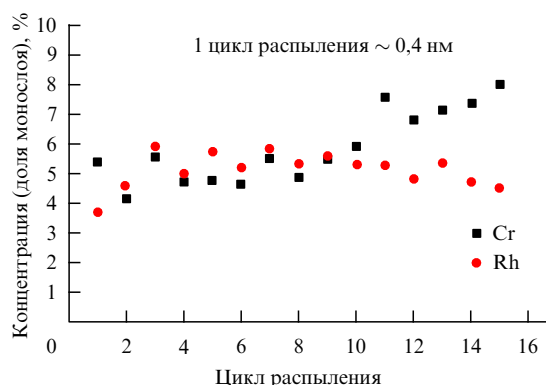


Рис. 17. Распределение по глубине образца концентраций Cr и Rh [108]. Описание изучаемой поверхности катализатора дано в тексте.

<sup>2</sup> Для послойного анализа методом РМИ применяется распыление поверхности ионным пучком.

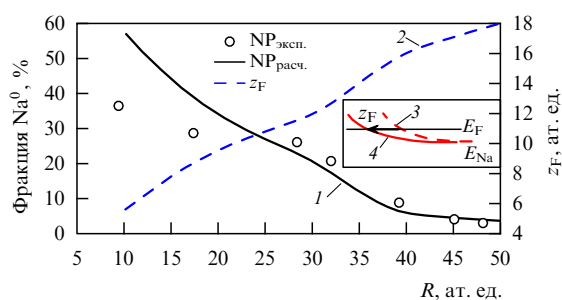
<sup>3</sup> По сравнению с их объёмной концентрацией.

заторов методом РМИ, но может применяться и для оценки каталитической активности поверхности [109]. Резонансный электронный обмен при нейтрализации ионов щелочных металлов на металлических поверхностях происходит вблизи уровня Ферми металлов и имеет ряд общих свойств с электронным обменом при химических реакциях. Поверхностная реакционная способность сильно зависит от процессов электронного обмена с соседними молекулами/атомами/ионами [110, 111]. Нейтрализация при рассеянии медленных ионов иногда рассматривается как упрощённая модель для анализа факторов, влияющих на скорость химических реакций на поверхности [109]. Преимуществами РМИ при изучении реакционной способности являются возможность варьировать время взаимодействия за счёт изменения энергии пучка и, тем самым, отслеживать динамику процесса электронного перехода, а также напрямую измерять вероятность электронного обмена с различными атомами поверхности катализатора<sup>4</sup>.

В качестве примера рассмотрим нанокластеры золота, которые обладают уникальными свойствами [112]. Золото в макроскопическом виде является инертным металлом, но нанокластеры золота проявляют высокую каталитическую способность, например, могут эффективно катализировать окисление CO и гидрокарбонатов [113, 114]. Максимум каталитической активности проявляется для кластеров диаметром порядка 3 нм [114]. Каталитическая активность нанокластеров зависит не только от их размера, но и от формы [115]. Для понимания фундаментальных основ каталитической способности нанокластеров необходимо знание их локальной электронной структуры и поверхностной реакционной способности [116–119]. Примечательно, что каталитическая активность нанокластеров золота коррелирует с вероятностью нейтрализации ионов: в РМИ-экспериментах было обнаружено сильное (на порядок) увеличение вероятности нейтрализации ионов щелочных металлов на нанокластерах золота по сравнению со случаем макроскопического образца Au [30, 61, 109, 120–123]. Например, вероятность нейтрализации для Na, рассеянного с нанокластера золота радиусом 1 нм, составляет порядка 50 %, в то время как для массивного образца золота — около 3 %. Ранее было предложено несколько возможных объяснений данного эффекта: 1) меньшая работа выхода для малых кластеров, 2) эффект зарядки кластера, 3) неровность поверхности, 4) дискретность локальной электронной структуры. Однако вышесписанные факторы не могут количественно объяснить столь существенное увеличение вероятности нейтрализации, а представленные в них гипотезы для объяснения увеличения вероятности нейтрализации были полуэмпирическими.

В работе [124] был дополнен существующий теоретический базис для расчёта вероятности нейтрализации. В случае ионов щелочных металлов их нейтрализация осуществляется за счёт резонансного электронного туннелирования. Вероятность нейтрализации критически зависит от расстояния пересечения  $z_F$  между энергетическим положением иона и уровнем Ферми металла. Было показано, что из-за уменьшения силы взаимодействия с

<sup>4</sup> Это возможно за счёт разделения сигнала рассеяния от различных атомов по величине энергетических потерь.



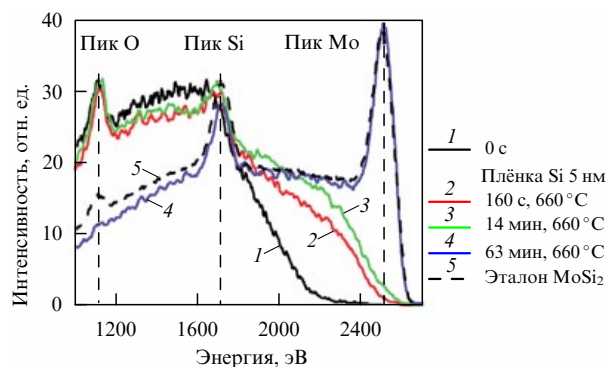
**Рис. 18.** Вероятность нейтрализации ионов  $\text{Na}^+$  как функция радиуса нанокластера Au (левая шкала ординат). Первичная энергия пучка 2 кэВ, угол рассеяния  $150^\circ$ . Экспериментальные данные (чёрные круглые маркеры) взяты из работы [120], результаты расчётов — чёрная сплошная линия (1) — из работы [124]. Синей штриховой линией (2) показана зависимость  $z_F$  от радиуса кластера (правая шкала ординат). На вставке проиллюстрировано уменьшение  $z_F$  за счёт "понижения" энергетического положения иона: красная штриховая линия (3) — энергетическое положение иона  $E_a(z)$  рядом со сплошной плоской металлической поверхностью, красная сплошная линия (4) — рядом с металлическим нанокластером, сплошная чёрная линия — уровень Ферми  $E_F$ .

зарядом изображения энергетическое положение иона рядом с металлическим нанокластером "сдвигается" вниз по сравнению со случаем сплошной плоской металлической поверхности. Это приводит к уменьшению расстояния пересечения  $z_F$  и существенному увеличению вероятности нейтрализации (см. раздел 2.1.3.5). Рассчитанная зависимость вероятности нейтрализации  $\text{Na}^+$  от радиуса кластера хорошо совпадает с экспериментом (рис. 18).

Таким образом, с помощью рассмотрения резонансного электронного обмена при нейтрализации ионов дано вероятное объяснение каталитической активности нанокластеров золота.

**4.3.2. Изучение диффузии в тонкоплёночных структурах полупроводниковых приборов.** В результате последовательной миниатюризации элементной базы современные полупроводниковые приборы изготавливаются по технологиям 22, 10 и даже 7 нм. Размеры плёночных структур, например, подзатворного оксида, в таких полупроводниковых приборах составляют несколько нанометров и менее. Это меньше, чем поверхностная чувствительность таких методов диагностики, как РФЭС, ОЭС и TOF-SIMS, что делает метод РМИ необходимым для изучения элементного состава и процессов в тонкоплёночных структурах. Характерным примером таких процессов является диффузия атомов из соседних областей, которая влияет на функциональные свойства полупроводниковых приборов.

В качестве примера применения РМИ рассмотрим изучение диффузии в структурах Mo/Si, которые используются в ультрафиолетовой оптике [125]. Методом РМИ исследовались образцы, состоящие из Mo, покрытого плёнкой Si известной толщины (от 4 до 7 нм). При нагревании активизируется диффузия атомов Mo на поверхность образца. На рисунке 19 показаны спектры ионов  $\text{He}^+$  с энергией 3 кэВ, рассеянных на изучаемой поверхности. По энергетическим потерям можно идентифицировать пики рассеяния от различных атомов (см. рис. 19). Видно, что поверхностный пик Mo появляется только по прошествии определённого времени. С по-



**Рис. 19.** (В цвете онлайн.) Эволюция элементного состава поверхности образца Si/Mo (описание см. в тексте) в результате диффузии Mo на поверхность при температуре  $660^\circ\text{C}$ . Показаны энергетические спектры рассеянных ионов  $\text{He}^+$  с энергией 3 кэВ в различные моменты времени (см. легенду) и отмечены пики, соответствующие рассеянию на различных элементах [125].

мощью РМИ-измерений были определены скорость диффузии и тормозящая способность (stopping power) кремния  $S_{\text{Si}} = 36 \pm 3 \text{ эВ нм}^{-1}$ . Отметим, что быстрая обработка результатов РМИ измерений позволяет изучать процесс диффузии в режиме реального времени.

**4.3.3. Изучение состава поверхности топливных элементов.** Топливные элементы используются в космической отрасли, в стационарных электростанциях, в качестве автономных источников тепло- и электроснабжения зданий, в двигателях транспортных средств, в качестве источников питания электронных приборов [126]. Среди прочих в последнее время развивается технология создания топливных элементов на основе твердотельных оксидов (solid oxide fuel cells, [127]). Электричество в таких топливных элементах вырабатывается в результате химической реакции окисления на поверхности. Естественно, что знание структуры поверхности важно для анализа функционирования и улучшения характеристик топливных элементов.

В качестве примера применения РМИ рассмотрим изучение поверхности материала  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ , который является перспективным для эксплуатации при средних температурах  $650-800^\circ\text{C}$  [128]. Отметим, что ранее состав данной поверхности был неизвестен и моделировался только численно, результаты моделирования предсказывали преобладание на поверхности оксида никеля. Однако экспериментальное изучение состава поверхности методом РМИ показало отсутствие пика Ni (рис. 20), при этом на спектре чётко видны пики от La и Sr. Благодаря этим измерениям для дальнейшего изучения свойств материала  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  была выбрана альтернативная модель, в которой поверхность состоит из оксидов лантана и сурьмы. Отметим, что с точки зрения численного моделирования выбранная альтернативная модель является менее вероятной.

## 5. Заключение

В обзоре обобщены существующие на сегодняшний день экспериментальные и теоретические знания о резонансном электронном обмене — доминирующем процессе зарядового обмена атомных частиц с металлическими поверхностями.



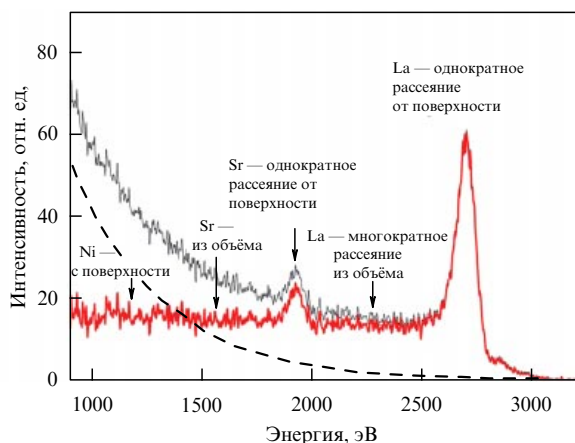


Рис. 20. Спектр ионов  $\text{Ne}^+$  с энергией 5 кэВ, рассеянных с поверхности топливного элемента (описание см. в тексте) [128]. На рисунке отмечены пики рассеяния на различных элементах.

Основным методом экспериментального исследования зарядового обмена является изучение вероятности изменения зарядового состояния при рассеянии медленных ионов. Некоторая важная информация может быть получена с помощью сканирующей туннельной микроскопии/спектроскопии. Существующие модельные представления и подходы к расчётно-теоретическому описанию электронного обмена, такие как модель Андерсона–Ньюнса и метод распространения волновых пакетов, в большинстве случаев количественно воспроизводят и объясняют экспериментальные закономерности.

Среди наиболее интересных результатов следует выделить: 1) изменение характера электронного обмена для поверхностей с ограниченным движением электрона, 2) кинематический эффект электронного обмена, 3) влияние дискретной структуры и ограниченных размеров наносистем на эффективность электронного обмена, 4) локальные аспекты электронного обмена при наличии на поверхности дефектов и адсорбатов.

В прикладном плане электронный обмен атомных частиц с поверхностью используется для диагностики состава поверхности и создания высокоэффективных источников отрицательных ионов. При диагностике состава поверхности методом рассеяния медленных ионов некорректный учёт вероятности нейтрализации приводит к кратным ошибкам в определении концентрации элементов. Это важный аспект, так как рассеяние медленных ионов является единственным методом, с помощью которого можно измерить концентрацию химических элементов в самом верхнем слое. Высокая поверхностная чувствительность и скорость измерений обуславливают применение рассеяния медленных ионов в областях, где требуется знать состав поверхности и наблюдать за процессами, происходящими на поверхности, включая изучение состава поверхности катализаторов, твердотельных топливных элементов и изучение диффузии в тонкоплёночных структурах полупроводниковых приборов.

Перспективы дальнейшего изучения электронного обмена ионных пучков с поверхностью связаны с экспериментальным и теоретическим исследованием более сложных систем, включая диэлектрические и полупроводниковые поверхности, учёт многоэлектронных эф-

фектов зарядового обмена, диагностику свойств функциональных покрытий, представляющих практический интерес.

Автор благодарит своих коллег по работе в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова. Некоторые расчёты были выполнены на суперкомпьютере "Ломоносов" НИВЦ МГУ.

## Список литературы

1. Мартыненко Ю В *ФТТ* **6** 2003 (1964); Martynenko Yu V *Sov. Phys. Solid State* **6** 1581 (1965)
2. Юрасова В Е и др. *Письма в ЖЭТФ* **21** 197 (1975); Yurasova V E et al. **21** 88 (1975)
3. Курнаев В А, Машкова Е С, Молчанов В А *Отражение легких ионов от поверхности твердого тела* (М.: Энергоатомиздат, 1985)
4. Brako R, News D *Rep. Prog. Phys.* **52** 655 (1989)
5. Uragil'din I F *Phys. Rev. B* **47** 4139(R) (1993)
6. Hecht T et al. *Phys. Rev. Lett.* **84** 2517 (2000)
7. Еловиков С С и др. *Изв. РАН. Сер. физ.* **66** 558 (2002); Elovikov S S et al. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **66** 608 (2002)
8. Los J, Geerlings J J C *Phys. Rep.* **190** 133 (1990)
9. Chakraborty H, Niederhausen T, Thumm U *Phys. Rev. A* **70** 052903 (2004)
10. Карасев П А и др. *ФТП* **48** 462 (2014); Karasev P A et al. *Semiconductors* **48** 446 (2014)
11. Андрианова Н Н и др. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* (4) 51 (2016); Andrianova N N et al. *J. Synch. Investig. X-Ray Synchrotron Neutron Tech.* **10** 412 (2016)
12. Shaw J et al. *Phys. Rev. A* **98** 052705 (2018)
13. Winter H *Phys. Rep.* **367** 387 (2002)
14. Brongersma H H et al. *Surf. Sci. Rep.* **62** 63 (2007)
15. Cushman C V et al. *Anal. Methods* **8** 3419 (2016)
16. Stükelberg E C G *Helv. Phys. Acta* **5** 369 (1932)
17. Taglauer E et al. *Phys. Rev. Lett.* **45** 740 (1980)
18. Boers A L *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **2** 353 (1984)
19. Shen Y G et al. *Surf. Sci.* **328** 21 (1995)
20. Shen Y G et al. *Surf. Sci.* **357–358** 921 (1996)
21. Gadzuk J W *Surf. Sci.* **6** 133 (1967)
22. Gadzuk J W *Surf. Sci.* **6** 159 (1967)
23. Ray R, Mahan G D *Phys. Lett. A* **42** 301 (1972)
24. Arnau A et al. *Surf. Sci. Rep.* **27** 113 (1997)
25. Maazouz M et al. *Phys. Rev. B* **55** 13869 (1997)
26. Delos J B *Rev. Mod. Phys.* **53** 287 (1981)
27. McDaniel E W, Mitchell J B A, Rudd M E *Atomic Collisions: Heavy Particle Projectiles* (New York: Wiley, 1993)
28. Kaempffer F A *Concepts in Quantum Mechanics* (New York: Academic Press, 1965)
29. Burgdörfer J, in *Review of Fundamental Processes and Applications of Atoms and Ions* (Ed. C D Lin) (Singapore: World Scientific, 1993) p. 517
30. Balaz S, Yarmoff J A *J. Phys. Condens. Matter* **22** 084009 (2010)
31. Gao L et al. *Phys. Rev. A* **96** 052705 (2017)
32. Zimny R *Surf. Sci.* **233** 333 (1990)
33. Geerlings J J C, Kwakman L F Tz, Los J *Surf. Sci.* **184** 305 (1987)
34. García E A et al. *Surf. Sci.* **603** 597 (2009)
35. Pay Э И и др. *ФТТ* **59** 1504 (2017); Rau E I et al. *Phys. Solid State* **59** 1526 (2017)
36. Hecht T et al. *Faraday Discuss.* **117** 27 (2000)
37. Canário A R et al. *Phys. Rev. B* **71** 121401(R) (2005)
38. Gainullin I K *Phys. Rev. A* **95** 052705 (2017)
39. Ermoshin V A, Kazansky A K *Phys. Lett. A* **218** 99 (1996)
40. Borisov A G, Kazansky A K, Gauyacq J P *Phys. Rev. Lett.* **80** 1996 (1998)
41. Gauyacq J P et al. *Faraday Discuss.* **117** 15 (2000)
42. Gauyacq J P, Borisov A G, in *Quantum Dynamics of Complex Molecular Systems* (Springer Series in Chemical Physics, Vol. 83, Eds D A Micha, I Burghardt) (Berlin: Springer, 2007) p. 87
43. Bardsley J N *Pseudopotentials in Atomic and Molecular Physics* (Pittsburgh: Univ. of Pittsburgh, 1974); in *Case Studies in Atomic*



- Physics 4* (Eds E W McDaniel, M R C McDowell) (Amsterdam: Elsevier, 1975) p. 299
44. Cohen J S, Fiorentini G *Phys. Rev. A* **33** 1590 (1986)
  45. Jennings P J, Jones R O, Weinert M *Phys. Rev. B* **37** 6113 (1988)
  46. Chulkov E V, Silkin V M, Echenique P M *Surf. Sci.* **437** 330 (1999)
  47. Gainullin I K, Sonkin M A *Comput. Phys. Commun.* **188** 68 (2015)
  48. Gainullin I K *Comput. Phys. Commun.* **210** 72 (2017)
  49. Gainullin I K *Phys. Rev. A* **100** 032712 (2019)
  50. Guillemot L, Esaulov V A *Phys. Rev. Lett.* **82** 4552 (1999)
  51. Bahrim B, Makarenko B, Rabalais J W *Surf. Sci.* **594** 62 (2005)
  52. Canário A R, Kravchuk T, Esaulov V A *New J. Phys.* **8** 227 (2006)
  53. Nordlander P, Tully J C *Phys. Rev. Lett.* **61** 990 (1988)
  54. News D M et al. *Phys. Scripta* **1983** (T6) 5 (1983)
  55. Obreshkov B, Thumm U *Phys. Rev. A* **87** 022903 (2013)
  56. Borisov A G, Teillet-Billy D, Gauyacq J P *Phys. Rev. Lett.* **68** 2842 (1992)
  57. Shestakov D K et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **267** 2596 (2009)
  58. Meyer C et al. *Phys. Rev. A* **86** 032901 (2012)
  59. Li J et al. *Surf. Sci.* **422** 95 (1999)
  60. Thumm U, Kürpick P, Wille U *Phys. Rev. B* **61** 3067 (2000)
  61. Canário A R, Esaulov V A *J. Chem. Phys.* **124** 224710 (2006)
  62. Gainullin I K, Urazgildin I F *Phys. Rev. B* **74** 205403 (2006)
  63. Gainullin I K et al. *Vacuum* **72** 263 (2003)
  64. Gainullin I K, Usman E Yu, Urazgil'din I F *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **232** 22 (2005)
  65. Amanbaev E R et al. *Thin Solid Films* **519** 4737 (2011)
  66. Gainullin I K, Sonkin M A *Phys. Rev. A* **92** 022710 (2015)
  67. Li J et al. *Science* **299** 864 (2003)
  68. Cho A *Science* **299** 36 (2003)
  69. Lad R J *Surf. Rev. Lett.* **02** 109 (1995)
  70. Azad A M et al. *J. Electrochem. Soc.* **139** 3690 (1992)
  71. Kirner U et al. *Sensors Actuators B* **1** 103 (1990)
  72. Ilin A S et al. *Sci. Rep.* **7** 12204 (2017)
  73. Canário A R et al. *Surf. Sci.* **547** L887 (2003)
  74. Usman E Yu et al. *Phys. Rev. B* **64** 205405 (2001)
  75. Гайнуллин И К *Вестн. МГУ. Сер. 3. Физ. Астрон.* (6) 33 (2019); Gainullin I K *Moscow Univ. Phys. Bull.* **74** 585 (2019)
  76. Taylor M, Nordlander P *Phys. Rev. B* **64** 115422 (2001)
  77. Binnig G et al. *Phys. Rev. Lett.* **49** 57 (1982)
  78. Yaminsky I V (Ed.) *Scanning Probe Microscopy of Biopolymers* (Scanning Probe Microscopy, Issue 1) (Moscow: Scientific World, 1997)
  79. Barke I, Hövel H *Phys. Rev. Lett.* **90** 166801 (2003)
  80. Gauyacq J P, Borisov A G *J. Phys. Condens. Matter* **10** 6585 (1998)
  81. Gauyacq J P, Borisov A G, Bauer M *Time-Resolved Photoemission from Solids: Principles and Applications* (Berlin: Springer, 2005)
  82. Scheffler M, Stampfl C, in *Electronic Structure* (Handbook of Surface Science, Vol. 2, Eds K Horn, M Scheffler) (Amsterdam: Elsevier, 2000) p. 285
  83. Zimny R, Nienhaus H, Winter H *Vacuum* **41** 359 (1990)
  84. Obreshkov B, Thumm U *Phys. Rev. A* **74** 012901 (2006)
  85. Obreshkov B, Thumm U *Phys. Rev. A* **87** 022903 (2013)
  86. Sereda I et al. *Vacuum* **162** 163 (2019)
  87. ter Veen H R J et al. *Catal. Today* **140** 197 (2009)
  88. Shen Y G et al. *Surf. Sci.* **328** 21 (1995)
  89. Brongersma H H et al. *Platin. Met. Rev.* **54** (2) 81 (2010)
  90. Niehus H *Surf. Sci. Lett.* **166** L107 (1986)
  91. Van den Berg J A, Armour D G *Vacuum* **31** 259 (1981)
  92. Heiland W, Taglauer E *Nucl. Instrum. Meth.* **132** 535 (1976)
  93. Robinson M T *Phys. Rev.* **179** 327 (1969)
  94. Primetzhofner D et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **258** 36 (2007)
  95. Kolasinski R D, Whaley J A, Bastasz R *Phys. Rev. B* **79** 075416 (2009)
  96. Ho C-S et al. *Surf. Sci.* **617** 192 (2013)
  97. Ho C-S et al. *J. Phys. Chem. A* **117** 11684 (2013)
  98. Beikler R, Taglauer E *Surf. Sci.* **643** 138 (2016)
  99. Gainullin I K *Surf. Sci.* **677** 324 (2018)
  100. Óvári L et al. *Surf. Sci.* **566–568** 1082 (2004)
  101. Oura K et al. *Surface Science. An Introduction* (Advanced Texts in Physics) (Berlin: Springer-Verlag, 2003); Пер. на русск. яз.: Оура К и др. *Введение в физику поверхности* (М.: Наука, 2006)
  102. Powell C J et al. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **98** 1 (1999)
  103. Mitchell D F, Sproule G I *Surf. Sci.* **177** 238 (1986)
  104. Троян В И и др. *Физические основы методов исследования наноструктур и поверхности твердого тела* (Под ред. В Д Бормана) (М.: МИФИ, 2008)
  105. Vickerman J C, Briggs D *ToF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry* (Chichester: IM Publ., SurfaceSpectra, 2001)
  106. Jansen W P A et al. *J. Catal.* **210** 229 (2002)
  107. Thakar N et al. *J. Catal.* **248** 249 (2007)
  108. Phivilay S P et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 3719 (2013)
  109. Shen J et al. *Gold Bull.* **46** 343 (2013)
  110. Narayanan R, El-Sayed M A J. *Phys. Chem. B* **107** 12416 (2003)
  111. Fan C et al. *Anal. Chem.* **73** 2850 (2001)
  112. Haruta M et al. *J. Catal.* **115** 301 (1989)
  113. Valden M, Lai X, Goodman D W *Science* **281** 1647 (1998)
  114. Lai X et al. *Prog. Surf. Sci.* **59** 25 (1998)
  115. Narayanan R, El-Sayed M A J. *Am. Chem. Soc.* **126** 7194 (2004)
  116. Hagenbach G, Courty Ph, Delmon B *J. Catal.* **31** 264 (1973)
  117. Block J H, Kreuzer H J, Wang L C *Surf. Sci.* **246** 125 (1991)
  118. Wang A-Q et al. *J. Catal.* **233** 186 (2005)
  119. Stamenkovic V R et al. *Nat. Mater.* **6** 241 (2007)
  120. Liu G F, Sroubek Z, Yarmoff J A *Phys. Rev. Lett.* **92** 216801 (2004)
  121. Liu G F et al. *J. Chem. Phys.* **125** 054715 (2006)
  122. Shen J et al. *J. Phys. Chem. C* **119** 15168 (2015)
  123. Salvo C, Karmakar P, Yarmoff J *Phys. Rev. B* **98** 035437 (2018)
  124. Gainullin I K *Surf. Sci.* **681** 158 (2019)
  125. de Rooij-Lohmann V I T A et al. *Appl. Phys. Lett.* **94** 063107 (2009)
  126. Багоцкий В С, Осетрова Н В, Скундин А М *Электрохимия* **39** 1027 (2003); Bagotzky V S, Osetrova N V, Skundin A M *Russ. J. Electrochem.* **39** 919 (2003)
  127. Stambouli A B, Traversa E *Renew. Sustain. Energy Rev.* **6** 433 (2002)
  128. Burriel M et al. *Energy Environ. Sci.* **7** 311 (2014)

## Resonant charge transfer during ion scattering on metallic surfaces

I.K. Gainullin

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics,  
Leninskie gory 1, build. 2, 119991 Moscow, Russian Federation  
E-mail: Ivan.Gainullin@physics.msu.ru

Electron transfer during low-energy ion scattering (LEIS) is discussed in the article. In most cases, the final charge state of ions/atoms scattered from a metallic surface is formed due to resonant charge transfer (RCT). The key concepts, model representations, and basic laws of electronic exchange are systemized in the article. For practical usage, RCT is primarily important for surface diagnostics by LEIS, because incorrectly taking into account electronic exchange can lead to significant errors. It is noteworthy, that LEIS has the best surface sensitivity and is indispensable for diagnosing the composition of the upper surface layer.

**Keywords:** ion beams, scattering, metals, nanosystems, charge (electronic) exchange, resonant charge transfer, surface analysis

PACS numbers: **02.70.** – c, **34.35.** + a, 73.20.At, 73.40.Gk, **73.63.** – b, 79.20.Rf

Bibliography — 128 references

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **190** (9) 950–970 (2020)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFN.2019.11.038691>

Received 21 May 2019, revised 5 November 2019

*Physics – Uspekhi* **63** (9) (2020)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFN.2019.11.038691>