

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

537.58

МАСС-АНАЛИЗ В АВТОИОННОЙ МИКРОСКОПИИ

А. Л. Суворов, В. В. Требуховский

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	657
2. Автоионизация	658
3. Испарение полем	663
4. Масс-спектрометрические исследования продуктов автоионизации благородных газов	664
5. Зондовая методика в автоионной микроскопии	671
6. Заключение	681
Цитированная литература	682

1. ВВЕДЕНИЕ

Разумное объединение нескольких методик физических (и других) исследований или частичный перенос некоторых принципиальных черт одной методики в другую может существенно расширить возможности того или иного метода, подчинив ему новые перспективные области исследований. Факт этот очевиден и может быть подтвержден многими примерами. Одному из примеров такого плодотворного сотрудничества — соединению масс-спектрометрии¹ с автоионной микроскопией^{2, 3а} — посвящен настоящий обзор. Если использование явления *автоионизации*, лежащего в основе работы автоионного микроскопа, для целей ионообразования в масс-спектрометрии значительно расширило возможности масс-спектрометрического анализа (особенно органических материалов), то масс-спектрометрический анализ искусственно выводимых из автоионного микроскопа частиц дает неоценимый вклад как в развитие методики автоионной микроскопии, так и в понимание процессов, имеющих место в сильных электрических полях. И то, и другое направления переживают сейчас бурное развитие: первому посвящены фундаментальные исследования Бикки⁴, Робертсона⁵ и Гольденфельда с сотрудниками⁶; второе наиболее успешно развивается в лаборатории создателя автоионной микроскопии Мюллера^{3в, г, 7}, а также Бреннера и Мак-Кинни^{8а}. Нужно также отметить, что весьма трудно и не всегда возможно провести между ними четкую грань, т. е. сказать с определенностью, какие работы в этой области более полезны для развития автоионномикроскопической или масс-спектрометрической методики. Тем не менее, поскольку автоионная масс-спектрометрия представляет собой весьма обширную и достаточно самостоятельную область физико-химических исследований, ее рассмотрение совместно с вопросами автоионной микроскопии, по-видимому, нецелесообразно. Задача эта теряет свое значение и в связи с недавним выходом в свет монографии Бикки^{4б}, целиком посвященной многочисленным аспектам автоионной масс-спектрометрии. Поэтому авторы хотели

бы сразу оговориться, что этот обзор, написанный с позиций «автоионщика», своей главной целью ставит освещение успехов автоионной микроскопии, достигнутых с использованием масс-спектрометрической техники. С подобных позиций рассматриваются и некоторые теоретические вопросы.

2. АВТОИОНИЗАЦИЯ

В настоящее время автоионизация — ионизация атома в сильном электрическом поле путем туннельного эффекта — признана за основу механизма образования изображения в автоионном микроскопе^{2, 3а, б, 9а}. Туннельный механизм прохождения электрона сквозь потенциальный барьер был впервые предложен Гамовым для объяснения радиоактивного α -распада в его работе по квантовой теории атомных ядер¹⁰. Тогда же Оппенгеймер¹¹ сделал вывод, что имеется вероятность валентному электрону атома в электрическом поле туннельно проникнуть сквозь пониженный полем потенциальный барьер. Рассчитанные Оппенгеймером значения напряженности электрического поля, необходимого для достижения реальной вероятности автоионизации, оказались в хорошем согласии с экспериментальными значениями, соответствующими началу ионообразования в автоионном микроскопе. Первое строгое рассмотрение процесса автоионизации с позиций квантовой механики было проведено Ланцосом¹², получившим для случая водорода данные, хорошо согласующиеся с экспериментами по изучению уменьшения интенсивности спектральных линий в сильных электрических полях (эффект Штарка). Вопрос этот подробно излагается и в обзоре Бете и Солпитера¹³, посвященном квантовомеханическому рассмотрению одно- и двухэлектронных систем. Первое рассмотрение процесса автоионизации применительно к автоионному микроскопу в рамках одномерной модели потенциального барьера было проведено Гудом и Мюллером¹⁴, использовавшим ВКБ-выражение для прозрачности барьера¹⁵. Вероятность D туннелирования электрона из атома, расположенного у металлической поверхности в поле напряженности F , в этом случае имеет вид

$$D = \exp \left[- (8m_e/\hbar^2)^{1/2} \int_{x_2}^{x_1} (V_e - E_e)^{1/2} dx \right], \quad (1)$$

где E_e — полная энергия электрона, m_e — масса электрона, \hbar — деленная на 2π постоянная Планка, а его потенциальная энергия V_e на расстоянии x от металлической поверхности может быть приближенно записана в виде

$$V_e(x) = -e^2 |x_{\text{и}} - x|^{-1} + Fex - (e^2/4x) + e^2(x_{\text{и}} + x)^{-1};$$

здесь e — заряд электрона. Первый член в этом выражении соответствует кулоновскому притяжению иона на расстоянии $x_{\text{и}}$ от поверхности металла, а последние два члена представляют собой потенциалы, соответствующие изображениям электрона и иона в металле. Вероятность $dP_{\text{и}}$ атому быть ионизованным в слое dx равна

$$dP_{\text{и}} = (dx/v_r)\tau_{\text{и}}(x),$$

где v_r — скорость атома в направлении, перпендикулярном поверхности острия, а $\tau_{\text{и}}$ — время ионизации атома на расстоянии x от поверхности:

$$\tau_{\text{и}} = 1/\nu D.$$

В последнем выражении ν — частота, с которой электрон атома наталкивается на потенциальный барьер. Вероятность автоионизации возрастает с приближением атома к металлической поверхности, достигая максимума

на критическом расстоянии x_k . Оно определяется принципом Паули и соответствует равенству энергетического уровня валентного электрона атома уровню Ферми металла. Этот случай иллюстрирует рис. 1, *г*. Если рассматривать атом в свободном пространстве (рис. 1, *а*) в виде потенциальной ямы глубиной, равной потенциалу ионизации, на дне которой расположен валентный электрон, то рис. 1, *б* будет отражать ее искажение в сильном электрическом поле в свободном пространстве, а рис. 1, *в*

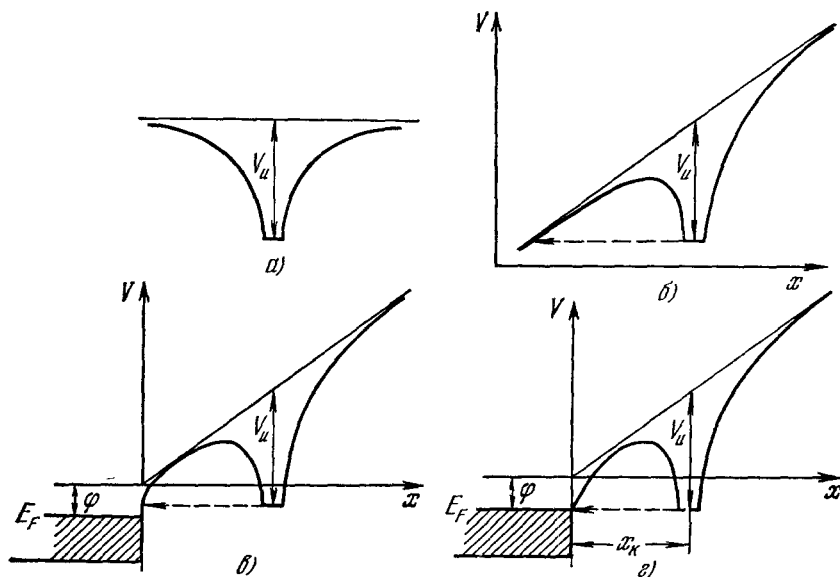


Рис. 1. Потенциальные кривые электрона в свободном пространстве без поля (*а*), при наличии поля (*б*) и в сильном электрическом поле у поверхности металла (*в*, *г*).

и *г* — у поверхности металла. Увеличение прозрачности барьера около металлической поверхности, обусловленное действием сил изображения, приводит к тому, что вероятность автоионизации вблизи металлической поверхности может быть значительной, в то время как в свободном пространстве при том же значении F напряженности поля она ничтожна.

Квантовомеханические теории автоионизации атома (водорода) около металлической поверхности в рамках трехмерной модели потенциального барьера были предложены Будро и Катлером¹⁶ (они также приведены в работе Шармы и др.¹⁷, рассматривающей вероятность туннельного прохождения электрона как функцию от структуры поверхности Ферми для различных кристаллографических плоскостей). С этой целью ими были последовательно использованы: вариационный метод^{16а}, теория возмущений, зависящих от времени^{16б}, и частный случай теории атомных столкновений^{16в}. Во втором случае вероятность $P_{\text{и}}$ туннельного прохождения электрона сквозь потенциальный барьер (ионизации) пропорциональна квадрату M^* матричного элемента возмущения:

$$|M^*|^2 = |\langle \Phi_{\alpha} | V' | U_0 \rangle|^2,$$

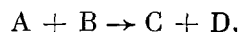
где Φ_{α} и U_0 — волновые функции электрона в металле и атоме (на больших расстояниях от металлической поверхности) соответственно, а V' — возмущающий потенциал, который приближенно можно представить

в виде суммы

$$V' \approx V_e + V_{и\pi} + V_{\pi};$$

здесь V_e — потенциальная энергия взаимодействия электрона с металлом, не учитывающая эффектов, вызванных присутствием ионного остова, но включающая квантовомеханические силы, $V_{и\pi}$ — потенциальная энергия взаимодействия электрона с изображением иона в металле и V_{π} — потенциальная энергия электрона в поле F , равная Fx при $x \geq 0$ и равная нулю при $x < 0$.

Другой теоретический анализ был проведен Будро и Катлером в предположении, что при автоионизации происходит столкновение атома с бесконечно тяжелым металлическим острием (обладающим совершенно гладкой поверхностью), в котором перераспределение частиц приводит к тому, что электрон атома остается в металле. Кратко процесс автоионизации был записан в виде



где A — атом, B — металл, C — металл, получивший электрон, и D — ион. В указанной работе ^{16a}, использующей случай столкновения с перераспределением частиц общей теории столкновений ¹⁸, было применено первое борновское приближение.

Все эти теории качественно подтверждают

принятую в настоящее время картину образования ионных изображений ². Кроме того, проведенные по ним численные расчеты находятся в удовлетворительном согласии с основополагающим экспериментом Цонга и Мюллера ^{19a}, выявившим существование так называемых зон ионизации, расположенных на критическом расстоянии x_k от поверхности острия над наиболее выступающими поверхностными атомами. Согласно ^{19a} эти зоны представляют собой дискообразные области диаметром в несколько десятых ангстрем. Рассчитанная из эксперимента их полуширина составила $0,2 \text{ \AA}$. Кроме того, оказалось, что она не является константой, а возрастает с увеличением напряженности поля (см. рис. 2, где стрелкой указано напряжение, соответствующее условиям наилучшего изображения). Одномерная модель Гуда и Мюллера дает для полуширины зоны ионизации значение $0,4 \text{ \AA}$, в то время как значения, даваемые трехмерными теориями Будро и Катлера, лежат в пределах $0,11\text{--}0,12 \text{ \AA}$. На рис. 3 для примера приведен пик распределения автоионов, соответствующий упомянутым выше теориям и экспериментальным данным, полученным в ^{19a}. Соответствующее этому случаю критическое расстояние $x_k = 3,52 \text{ \AA}$ (вероятность автоионизации становится равной нулю для расстояний меньше x_k).

Однако по поводу этих работ нужно, по-видимому, отметить следующее. Как известно, и вариационный метод, и теория возмущений не чувствительны к асимптотике, т. е., являясь хорошими для определения энергий, они могут дать существенную ошибку при определении вероятности туннельного прохождения электрона. Поэтому даже без сомнения

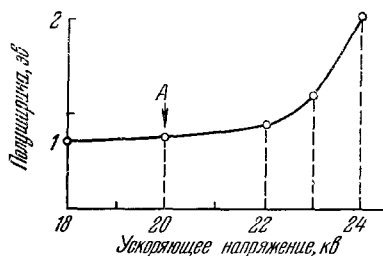


Рис. 2. Зависимость полуширины зоны ионизации от напряженности электрического поля (напряжения на острие) ^{2a}.

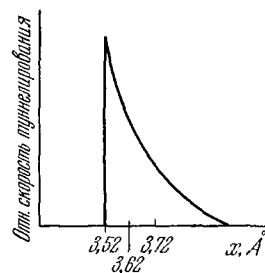


Рис. 3. Теоретическое распределение автоионов ^{16b}.

полезное увеличение параметров не позволяет оценить возможную погрешность, которая может оказаться весьма высокой. Кроме того, реализация результатов трехмерных квантовомеханических теорий автоионизации¹⁶ наталкивается на большие вычислительные трудности. Приведенное же аналитическое выражение (см. уравнение (1)) основано на одномерной модели, не учитывающей сферическую симметрию частицы и плоскую — металла. Одномерный подход не позволяет также хорошо оценить абсолютное значение амплитуды пика распределения вероятности туннелирования. Поэтому несколько подробнее следует, по-видимому, остановиться на трехмерной теории автоионизации (для атома водорода), предложенной Гольденфельдом и др.²⁰ В отличие от Будро и Катлера, авторам²⁰ удалось получить для вероятности автоионизации аналитическое выражение.

Использованное дифференциальное уравнение для вероятности ионизации представляло собой запись разности потоков электронов в металл и из металла. Если β — вероятность заполнения электронных вакансий в атоме, $1 - \beta$ — вероятность ионного состояния, а γ — аналогичная величина для металла, то указанная разность равна приращению ионного состояния — $d\beta$, т. е.

$$-d\beta = (\beta - \gamma) \Xi dt^* \quad (2)$$

Величина Ξ , названная авторами²⁰ *константой скорости ионизации* (КСИ), равна полному потоку вероятности прохождения электрона через потенциальный барьер. По своему смыслу она обратна среднему времени жизни подлетающей к металлической поверхности частицы в нейтральном состоянии. Она должна зависеть только от напряженности поля F и расстояния x до поверхности металла.

Распределение ионов по энергиям (ток ионов, образовавшихся на расстоянии x от поверхности металла) записывается так:

$$j(x) = d\beta/dx = (\gamma - \beta) n(x) \Xi/v(x), \quad (3)$$

где $v(x)$ — скорость частицы, а $n(x)$ — поток частиц, равный

$$n(x) = 2r_0^2 n_0 (2\pi kT/m)^{1/2} \{1 + [\mu F(x) + 0.5\alpha_r F^2(x)] (kT)^{-1}\}.$$

В этом выражении n_0 — концентрация нейтральных частиц в отсутствие поля, r_0 — радиус острия, m , μ и α_r — масса, дипольный момент и поляризуемость частицы соответственно, k — постоянная Больцмана и T — абсолютная температура острия.

Поскольку уравнения (2) и (3) можно рассматривать как уравнения для одной переменной x , то

$$\begin{aligned} \beta = \beta_0 \exp \left(\int_{x_0}^x \Xi v^{-1} dx' \right) + \left[\exp \left(- \int_{\infty}^x \Xi v^{-1} dx' \right) \right] \times \\ \times \int_{x_0}^x \left[\Xi v^{-1} \gamma \exp \int_{\infty}^{x_1} \Xi v^{-1} dx'' \right] dx'. \end{aligned}$$

В результате вся задача сводится к нахождению явного вида КСИ.

Если известна ψ -функция электрона в системе, то величина КСИ может быть получена интегрированием плотности потока вероятности $(0,5 [\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi])$ по соответствующим образом выбранной поверхности. Основная трудность здесь состоит в том, что даже для простейшего

*) Уравнение (2) и все последующие выражения в этом разделе даны в атомной системе единиц.

случая атома водорода в однородном электрическом поле не удается получить точное выражение. Приближенные аналитические решения для такого случая были получены рядом авторов. Райс и Гуд²¹ показали, что наилучшим является решение Ланцоша^{12а} и Ландау и Лифшица²²:

$$\Xi = (4/Fn^3) \exp(-2/3Fn^3), \quad (4)$$

где n — главное квантовое число. Поскольку оказалось, что решение рассматриваемой задачи определяется в основном поведением ψ -функций электронов вдали от ядра, а асимптотические приближения ψ -функций в сложных частицах водородоподобны, авторы²⁰ воспользовались для них выражением, подобным (4):

$$\Xi = 4F^{-1} (2V_n)^{3/2} \exp[-2(2V_n)^{3/2}/3F],$$

где V_n — потенциал ионизации частицы.

Влияние металлической границы на вероятность ионизации учтено авторами²⁰ путем введения сил изображения в уравнение Шрёдингера для системы «атом водорода + поле + металл». Это уравнение было решено в работе²¹ методом, аналогичным описанному Ландау и Лифшицем²²:

$$\Xi = (4/F)(2V_n)^{3/2} (1-a)(1+a)^{-1} \exp[b\{\arctg[(1-a)(1+a)^{-1}] - \arctg b^{-1}\}] \times \\ \times \Phi(F', x_0) \exp\{-[2(2V_n)^{3/2}/3F](1-a^3)\},$$

где

$$\Phi(F', x_0) = [(a+c_1)(1-c_1)/(a-c_1)(1+c_1)]^{1/2c_1} \text{ для } x_0 < 1/2F',$$

$$\Phi(F', x_0) = \exp[c_2 \arctg c_2 - c_2 \arctg c_2 \cdot a] \text{ для } x_0 > 1/2F',$$

$$\Phi(F', x_0) = \exp(F'^{-1/4} - 1) \text{ для } x_0 = 1/2F',$$

$$a = (1 - F'\eta_1)^{1/2}, \quad b = (4F'x_0 - 1)^{1/2}, \quad c_1 = (1 - 2F'x_0)^{1/2}, \quad c_2 = (2F'x_0 - 1)^{-1/2},$$

$$\eta_1 = \eta_1^0 + 2(2r_0 - \eta_1^0)(2V_n)^{-1/2} [2F'\eta_1^0 + (c_2 + 2)^{-2}]^{-1} [(\eta_1^0)^{-1} - 2(4x_0 - \eta_1^0)^{-1}],$$

$$\eta_1^0 = (1/2F') [(2+c_2)^{-2} - (c_1^4 + 2F'V_n^{-1})^{1/2}], \quad F' = F/2V_n.$$

Полученные выражения показывают, что среднее время жизни частицы в нейтральном состоянии очень сильно зависит от напряженности поля F . В полях, соответствующих условиям создания наилучшего изображения в автоионном микроскопе, ионизация, как уже было сказано, происходит вблизи поверхности металла (на расстоянии x_k) в весьма узкой зоне. Для таких полей полуширина зоны ионизации совпадает с полушириной КСИ, т. е. $\Xi(x_k) = 2\Xi(x_k + \Delta x)$. Тогда согласно²³

$$\Delta x = 0,693 [(\kappa^2 + F_0)/2V_n]^{1/2} [\kappa + (\kappa^2 + F_0)^{-3/2}], \quad (5)$$

где

$$\kappa = 0,5 \{1 + \varphi V_n^{-1} - [(1 - \varphi V_n^{-1})^2 + F_0 V_n^{-2}]^{1/2}\},$$

F_0 — поле у вершины острия, φ — работа выхода. Вычисленное из (5) значение Δx равно $\sim 0,3 \text{ \AA}$.

В полях большей напряженности влияние металлической поверхности снижается и, как было установлено экспериментально, начинает проявляться новый эффект (имеется в виду появление «структуры» автоионизации, обнаруженное Джейсоном и др.^{23, 24} и объясненное Джейсоном²⁵; оно будет рассмотрено в п. 4).

Еще большее увеличение напряженности поля приводит к тому, что ионизация начинает происходить полностью в пространстве на значительном расстоянии от поверхности острия, т. е. на прямом пути нейтральных частиц к острию (ионизация в «объеме»).

3. ИСПАРЕНИЕ ПОЛЕМ

Существенные возможности автоионного микроскопа открылись после того, как Мюллер^{3д} обнаружил явление испарения адсорбированных на поверхности острия атомов и молекул (*десорбция полем*; см., например, ²⁶), а также атомов матрицы под действием сильных электрических полей (*испарение полем*). Открытие и изучение этого явления дало возможность контролируемым образом удалять в автоионном микроскопе один за другим многие поверхностные атомные слои образца, изучая его структуру по объему. Испарение полем было обстоятельно рассмотрено в целом ряде работ (например, ²⁷⁻³⁰), в которых излагаются различные модели этого процесса. Энергия активации Q_n для испарения в присутствии электрического поля напряженности F имеет вид ^{3а}

$$Q_n = \Lambda + \sum_n V_n^{(n)} - n\varphi - (n^3 e^3 F)^{1/2}, \quad (6)$$

где n — заряд испаряемого иона, Λ — теплота сублимации атома металла (для случая испарения самого образца) и $V_n^{(n)}$ — n -й потенциал ионизации атома металла. Выражение (6) соответствует так называемой *модели изображающего потенциала*, которая иллюстрируется потенциальными кривыми на рис. 4 (атомная кривая обозначена сплошной линией, ионная — штриховой). В этом случае атомное состояние устойчиво и атомная и ионная кривые пересекаются слева от барьера изображающего потенциала. Без поля

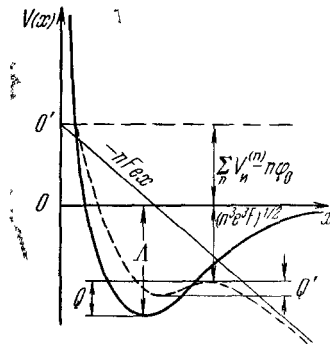


Рис. 4. Схематическое изображение кривых потенциальной энергии, соответствующее случаю перехода атома в ионное состояние с последующим испарением через барьер изображающего потенциала ^{27б}.

$$Q_0 = \Lambda + \sum_n V_n^{(n)} - n\varphi_0. \quad (7)$$

Испаряющее поле определяется согласно ^{3а}

$$F_{\text{исп}} = n^{-3} e^{-3} [\Lambda + \sum_n V_n^{(n)} - n\varphi + 0,5 (\alpha_{\text{ч}} - \alpha_{\text{и}}) F_{\text{исп}}^2 - kT \ln (\tau/\tau_0)], \quad (8)$$

где τ — время, требуемое для испарения, τ_0 — период колебания свободного атома поверхности, $\alpha_{\text{ч}}$ и $\alpha_{\text{и}}$ — поляризуемости атома и иона соответственно. Следовательно, если исходить из (7), условие полевого испарения можно записать в виде

$$Q_0 \leq (n^3 e^3 F)^{1/2}.$$

Скорость $k_{\text{исп}}$ полевого испарения определяется уравнением Арреншуса ^{27б}. При высоких температурах, когда туннельным эффектом можно пренебречь, $k_{\text{исп}}$ определяется следующим уравнением:

$$k_{\text{исп}} = \nu \exp (-Q_n/kT);$$

здесь ν — частота колебаний атомов поверхности. При понижении температуры все большую роль играет туннелирование электронов. Для случая низких температур Цонг²⁸, используя ВКБ-приближение и заменяя потенциальный барьер у поверхности металла треугольником с высотой Q_n и с боковыми сторонами s и s' , получил

$$k_{\text{исп}} = \nu \exp [-4/3 (2M/\hbar^2)^{1/2} (S^{-1} - |S'|^{-1}) Q_n^{3/2}] \text{сек}^{-1} = \nu \exp (-aQ_n^{3/2});$$

здесь $a = (4/3) (2M/\hbar^3) (S^{-1} - |S'|^{-1})$ определяет вероятность туннелирования, а M — масса испаряемого атома или комплекса. Согласно ² с некоторыми допущениями наиболее приемлемым для $k_{\text{исп}}$ является выражение

$$k_{\text{исп}} = \nu p \exp \{Q_n/kT + [4/27a^2 (kT)^3]\},$$

где p — функция, мало зависящая от T и F . Для практических целей p можно считать постоянной.

В результате полевая зависимость скорости испарения при постоянной температуре имеет вид

$$\left(\frac{\partial \ln k_{\text{исп}}}{\partial \ln F} \right)_T \approx \frac{bQ_0}{2kT} + \frac{4}{3} \left(\frac{2M}{\hbar^2} \right)^{1/2} \frac{\Delta_0^{3/2}}{neF}.$$

В этом уравнении $b \equiv [1 - 2(\alpha_{\text{ч}} - \alpha_{\text{н}}) F^2]/Q_0$, $\Delta_0 = 4/9a^2 (kT)^2$.

Говоря об испарении полем, необходимо также сказать и о предложенном Добрецовым ²⁹ и Ионовым ³⁰ другом подходе к решению проблемы — рассмотрении явлений испарения и десорбции ионов в электрическом поле в рамках теории поверхностной ионизации. Согласно ^{30a}, испаряющие поля в этом случае могут быть найдены из уравнений

$$e(eF)^{1/2} \approx l_{+0}^0 [1 - (T/T_1)] \text{ при } F < F_K$$

и

$$eFx_K \approx l_{+0}^0 [1 - (T/T_1)] - \lambda_{+0} \text{ при } F > F_K,$$

где l_{+0}^0 — теплота десорбции ионов при $F = 0$, T_1 — температура, при которой в отсутствие поля эмиттируется ионный ток $i_1 = i = \text{const}$, λ_{+0} — работа поляризации сил на пути от $x = \infty$ до $x = x_K$, F_K — напряженность электрического поля, при котором сила, действующая на ион со стороны поля на всем пути от x_K до ∞ , превышает силы, направленные к поверхности. Отметим, что x_K в последних двух выражениях есть, в отличие от принятого в рассмотренных выше теориях автоионизации, критическое расстояние перезарядки ²².

Помимо того, что полевое испарение позволяет проводить объемное исследование структуры образца, оно является незаменимым инструментом для окончательной полировки острия и его очистки с целью достижения атомарного разрешения атомно-чистой поверхности. Однако зависимость скорости полевого испарения от напряженности электрического поля (т. е. от начальных значений локальной кривизны образца) частично определяет тот факт, что окончательная форма острия далека от полусферы и значения локальных радиусов могут отличаться в несколько раз, являясь функцией режима испарения. Кроме того, как видно из ^{8a}, кристаллографические грани образцов из одного и того же материала при одинаковых радиусах кривизны имеют различные испаряющие поля из-за различия для них работ выхода. Отличие же средних испаряющих полей для разных материалов образцов может определять предпочтительное полевое испарение атомов одного сорта в случае автоионномикроскопического исследования сплавов.

4. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ АВТОИОНИЗАЦИИ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ

Уже первые эксперименты Инграма и Гомера ³¹, проведенные с целью масс-спектрометрического анализа ионов, возникающих в сильных электрических полях у поверхности металла, показали, что адсорбция газовых молекул на металлической поверхности не является (как предполагалось

раньше) обязательным условием их ионизации. Именно эти результаты превратили в дальнейшем концепцию автоионизационного механизма образования изображения в автоионном микроскопе в основополагающее положение теории этого прибора. Указанные работы были выполнены с прибором, представляющим собой обыкновенный автоионный микроскоп, имеющий во флуоресцирующем экране отверстие, через которое часть образовавшихся ионов проникала в анализатор обычного масс-спектрометра. Более совершенный вариант такого прибора был осуществлен Мюллером и Бахадуром ³², которые ввели в систему электростатические линзы, фокусирующие ионный пучок. В дальнейшем были разработаны многие варианты совершенных автоионных источников, а с 1968 г. источники для масс-спектрометров, в которых образование ионов может осуществляться как за счет автоионизации, так и путем электронного удара, начали выпускаться промышленностью.

Рис. 5 иллюстрирует результаты Ингрэма и Гомера ^{31а}, полученные ими для автоионизации водорода около вольфрамового острия при давлении водорода $3 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. Проставленные около экспериментальных точек цифры указывают полуширину пика в вольтах (разрешающая способность использованного в работе ^{31а} прибора составляла ~ 20 в). Значения напряженности поля F уменьшены на приведенном графике вдвое по сравнению с оригиналом в соответствии с поправкой Мюллера ^{3а}. Как видно, при более низких полях предпочтительным оказывается образование ионов H_2^+ (кривая 2 на рис. 5), в то время как в сильных полях преобладают ионы H^+ . Второе как раз и соответствует случаю чистой автоионизации на небольших расстояниях от поверхности острия. Относительные количества различных ионов, образовавшихся при автоионизации H_2 и D_2 ^{31а}, приведены в таблице ^{31а}. Там же приведены значения F

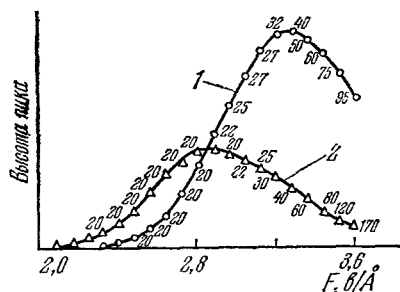


Рис. 5. Зависимость высоты пиков H^+ (1) и H_2^+ (2) от приложенного напряжения для автоионизации водорода ^{31а}.

Анализируемый газ	Образующиеся ионы	Относительное количество ионов	Напряженность электрического поля F , в/см
H_2	H^+	0,5	2,8
	H_2^+	0,5	
D_2	D^+	0,5	2,8
	D_2^+	0,5	
	HD^+	0,025	

с учетом поправок Мюллера ^{3а} (см. выше). Весьма интересный экспериментальный результат был получен Джейсоном и др. ^{23, 24} при масс-спектрометрическом исследовании продуктов автоионизации молекулярного водорода на поверхности вольфрамового острия. В энергетическом спектре ионов водорода, образованных в сильном электрическом поле около металлической поверхности, неожиданно была обнаружена определенная структура (рис. 6). Другими словами, оказалось, что для случая

автоионизации водорода интенсивность ионного тока достигает максимального значения — не только имеет пик (см. больший пик на рис. 6, б) для ионов H_2^+ , образованных в определенных Цонгом и Мюллером¹⁹ зоне ионизации, но, кроме того, имеет пики (остальные пики на рис. 6, б), соответствующие ионизации на больших, чем x_k , расстояниях от поверхности. Ранее же полагалось, что основная доля ионов образуется в зоне ионизации (которая в таком случае может называться «первой зоной ионизации»), а затем количество образованных ионов монотонно падает с увеличением расстояния от острия. Приведенный на рис. 6 пример полученного в работе²⁴ энергетического распределения автоионов H^+ , H_2^+ и H_3^+

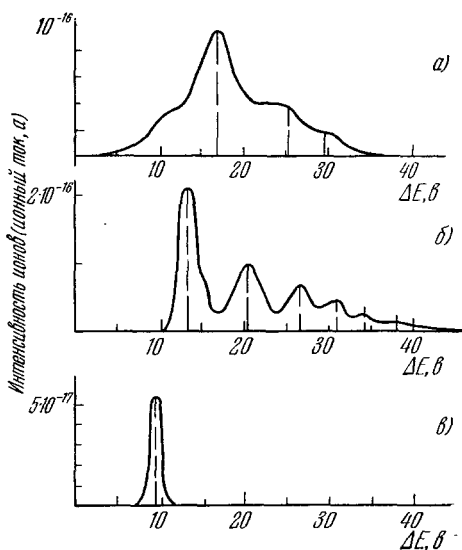


Рис. 6. Зависимость полного тока автоионов H^+ (а), H_2^+ (б) и H_3^+ (в) от величины ΔE превышения энергии электрона над уровнем Ферми²⁴.

соответствует автоионизации над плоскостями (110). Первый пик H_2^+ (рис. 6, б) наблюдается при дефиците энергии (превышении энергии электрона над энергией, соответствующей уровню Ферми) $\Delta E = 11,7 \pm 0,3$ эв и соответствует пикам, полученным Цонгом и Мюллером^{19а}. В качестве доказательства того, что обнаруженная структура реально существует, а не является продуктом экспериментальной методики, авторы работы²⁴ приводят следующие аргументы: подобная структура явно наблюдается лишь для H_2^+ , менее отчетливо — для H^+ и полностью отсутствует для H_3^+ ; структура зависит от поля, но не от фокусировки, обработки острия и давления остаточных газов; обнаруженная (идентичная) структура наблюдалась при двух различных способах анализа. Кроме того, распределение пиков не зависит от радиуса острия.

Было также установлено, что ширина пиков и их энергетическое распределение уменьшаются с увеличением дефицита энергии ΔE . Существование подобной структуры было обнаружено и для автоионизации неона и монооксида углерода на остриях из Мо и Рт.

Первоначально предполагалось^{23, 24}, что наблюдаемые пики обусловлены существованием так называемых *виртуальных поверхностных состояний*, связанных с кристаллической решеткой и обладающих особой восприимчивостью к туннелированию. Следовательно, места расположения пиков должны определенным образом меняться при изменении ориентации для одного и того же образца. Такое предположение основывалось на экспериментальном факте, что энергетическое распределение между двумя соседними пиками одинаково для H_2 и неона. Соответствующая разница расстояний от поверхности для двух первых пиков в энергетическом распределении H_2 и Ne составила $3,2 \pm 0,5$ Å, что близко к постоянной решетки вольфрама. Однако выполненные Джейсоном дальнейшие, более тщательные эксперименты^{25б} вызвали определенные сомнения в таком качественном объяснении. В результате Джейсон разработал теорию, хорошо объяснившую наблюдаемое явление и показавшую, что резонансные пики в автоионизации имеют чисто квантовую природу. Нужно особо подчеркнуть, что эта теория не только объяснила экспери-

ментально обнаруженное явление, но явилась также дальнейшим существенным шагом в развитии общей квантовомеханической теории автоионизации.

Предшествующие теории автоионизации, не давшие ее резонансной структуры, рассматривали поведение туннельно проходящего электрона лишь до тех пор, пока он не дошел до металлической поверхности. Между тем оказалось существенным и его дальнейшее поведение: необходимо было также учесть скачок потенциала на границе вакуум — металл. Применение же ВКБ-метода в этом случае не оправдано¹⁵ (так как помимо прочего выпадают интерференционные эффекты).

Проблема была решена Джейсоном следующим образом^{25б}. Электрон, находящийся в исходном атомном состоянии, был описан волновым пакетом³³, а соответствующий случаю автоионизации у металлической поверхности точный потенциал (штриховые линии на рис. 7) был сначала заменен упрощенным потенциалом прямоугольной конфигурации (сплошные линии на рис. 7). Прямоугольный потенциальный барьер (b на рис. 7) и потенциальная «ступенька» обеспечивают отражающие поверхности, аналогичные атомному барьеру и изображающему потенциалу; пространство справа соответствует объему металла. Далее, при использовании решения Ландау и Лифшица²² для отдельных областей (см. рис. 7) находят волновые функции $\phi(\epsilon, x)$, которые удается в этом случае выразить аналитически через волновые числа:

$$\begin{aligned} k_1^2 &= 2m\hbar^{-2}(E_1 + \epsilon) && \text{для области } a, \\ k^2 &= 2m\hbar^{-2}(Q - \epsilon) && \text{для области } b, \\ k_2^2 &= 2m\hbar^{-2}(E' + \epsilon) && \text{для области } d, \\ k_3^2 &= 2m\hbar^{-2}(V + E' + \epsilon) && \text{для области внутри металла} \\ &&& \text{(справа от } d). \end{aligned}$$

Затем приравнивают значения волновых функций на границах и производят их «сшивание». Выражение, полученное в работе^{25б} для времени жизни атомного состояния, имеет вид

$$\tau = [m(k_1^2 + k^2)(1 + ka)k_3/8\hbar k_1^2 k^3] \{ (1 - k_2^2 k_3^{-2})(1 - k^2 k_2^{-2}) \cos^2 k_2 d + k_2^2 k_3^{-2} + k^2 k_3^{-2} + k k_2^{-1} (1 - k_2^2 k_3^{-2}) \sin 2k_2 d \} e^{2kb}. \quad (9)$$

Результат иллюстрирует рис. 8 ($a = b = 5 \text{ \AA}$, $E_1 + Q = 5 \text{ эв}$, $U = 8 \text{ эв}$, $Q = 3,94 \text{ эв}$, сплошная кривая соответствует $d = 5 \text{ \AA}$, штриховая — $d = 0$). Как видно из уравнения (9), время ионизации пропорционально временному фактору e^{2kb} ВКБ-выражения для прохождения частицы сквозь потенциальный барьер.

Переходя к собственно случаю автоионизации у поверхности металла, вернемся теперь к наиболее соответствующему реальной ситуации потенциалу (штриховые линии на рис. 7). Как и в первом, упрощенном случае, основную трудность представляло здесь нахождение волновых функций устойчивого состояния (снова рассматривается водородный атом, а взаимодействие заряженных частиц с плоской металлической поверхностью

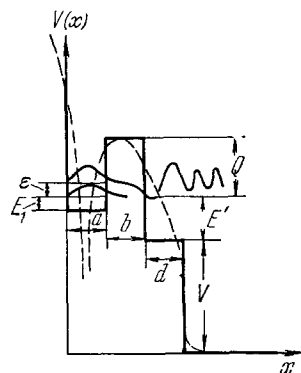


Рис. 7. Упрощенная диаграмма потенциальной энергии (сплошной контур) для случая, позволяющего получить точное решение, которое дает резонансную структуру^{25б}.

вне металла дается изображающими силами). Для металла принимается модель свободных электронов, т. е. внутри металла потенциал постоянен и равен $\varphi - \varepsilon_F$ (ε_F — энергия Ферми). Полученное уравнение для волновых функций в сферических координатах имеет вид ^{25б}

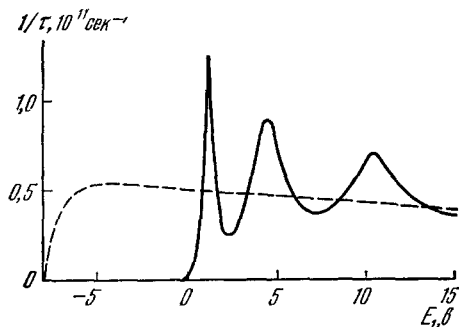


Рис. 8. Зависимость вероятности ионизации для частиц с массой, равной массе электрона, от E_1 , соответствующая упрощенной модели потенциального барьера (см. рис. 7, сплошные кривые) ^{25б}.

протонной системы от поверхности, \mathbf{r} — вектор, разделяющий электрон и протон, и θ — угол с нормалью к металлической поверхности. Выбор волновых функций был осуществлен в соответствии с методами, предложенными в работе ²².

Поскольку разделить переменные в уравнении (10) не удастся, его интегрирование было проведено численным методом на ЭВМ. Полученные результаты приведены на рис. 9 ²⁸. Распределения а) и б) представляют собой результат расчета по теории, использующей представление электрона волновым пакетом; распределение в) соответствует расчет по ВКБ-выражению. Критическое значение ΔE было выбрано равным 11,0 эв. Теперь, по-видимому, будет уместно отметить еще одну, теоретическую, работу ³⁴. Ее авторы, Алферьев и Дюк, рассмотрели процесс автоионизации атома около неоднородной металлической поверхности. Заменяя потенциальные кривые прямоугольными (подобно тому, как это сделал Джейсон ^{25б}), присутствие на поверхности металла адсорбированного атома они аппроксимировали дополнительной прямоугольной ямой (см. рис. 10, где E_c — энергия связи адсорбированной частицы с матрицей, t_n — область, где расположен адсорбированный атом). Рассмотрев различные случаи, авторы ³⁴ получили, что адсорбированные атомы могут как способствовать автоионизации, так и уменьшать ее вероятность. При этом численные решения выведенного ими для вероятности туннельного перехода электрона из атома в металл основного уравнения

$$\left[-\left(\frac{1}{2}\right)\nabla_r^2 - r^{-1} - Fr \cos \theta - (4R)^{-1} - \right. \\ \left. - \left(\frac{1}{4}\right)(r^2 + R^2 - 2Rr \cos \theta)^{-1/2} + \right. \\ \left. + (r^2 + 4R^2 - 4Rr \cos \theta)^{-1/2} \right] \times \\ \times \varphi(r, \theta, \varepsilon) = (-V_n + \varepsilon) \varphi(r, \theta, \varepsilon) \quad (10)$$

вне металла и

$$\left[-\left(\frac{1}{2}\right)\nabla_r^2 - FR - (4R)^{-1} - \right. \\ \left. - \varphi - \varepsilon_F \right] \varphi(r, \theta, \varepsilon) = \\ = (-V_n + \varepsilon) \varphi(r, \theta, \varepsilon)$$

внутри металла; здесь \mathbf{R} — вектор, отделяющий центр масс электрон-протонной системы от поверхности, \mathbf{r} — вектор, разделяющий электрон и протон, и θ — угол с нормалью к металлической поверхности. Выбор волновых функций был осуществлен в соответствии с методами, предложенными в работе ²².

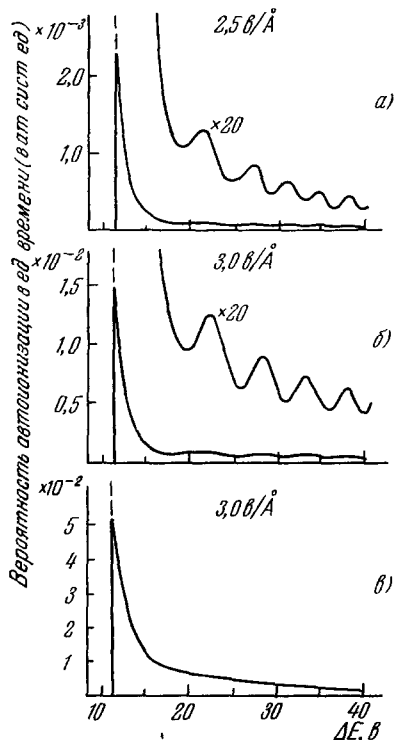


Рис. 9. Зависимость вероятности автоионизации водородного атома с потенциалом ионизации молекулы H_2 от дефицита энергии ΔE .

также дали резонансы. Результат, соответствующий приведенному на рис. 10 случаю, иллюстрирует рис. 11 ($t_n = 1,0 \text{ \AA}$; сплошная кривая соответствует $E_c = 5 \text{ эВ}$, штриховая — $E_c = 0$).

Отметим также еще один цикл недавних теоретических работ, некоторые выводы из которых могут быть проверены контрольными экспериментами по зондовому анализу. Мы имеем в виду теорию Лукаса³⁵ (вторая наиболее полная работа А. Лукаса будет опубликована в одном из ближайших номеров «Physical Review»), согласно которой образованные у металлической поверхности ионы во время своего ускорения на небольшой дистанции от острия теряют часть своей энергии на возбуждение поверхностных плазмонов³⁶. В случае автоионизации эта теория предсказывает образование от одного до нескольких плазмонов (квантов, возбуждающих коллективные колебания валентных электронов, движущихся согласованно вследствие их взаимодействия^{36а}). Эта теория находится в хорошем согласии с экспериментальными данными Джейсона^{25б} и, таким образом, дает новое, не менее убедительное объяснение резонансной структуры автоионизации. Однако приложение основных положений плазменной теории к описанию процесса испарения полем дает результаты, заметно расходящиеся с экспериментами Мюллера^{3е}.

Если принять во внимание изложенное выше, существующую картину образования изображения² в автоионном микроскопе можно дополнить (с оговоркой, что описанные в ней возможности имеют различную степень вероятности и зависят, кроме того, от условий эксперимента и параметров исследуемых образцов) и коротко представить в следующем виде.

Нейтральный атом изображающего газа приближается к острию со скоростью, определяемой его тепловым движением и дипольным притяжением. По мере приближения атома к поверхности вероятность автоионизации будет увеличиваться вследствие возрастания поля и действия сил изображения. Однако, как было отмечено в²³⁻²⁵, характер возрастания имеет (для водорода и неона это подтверждено экспериментально) вид, изображенный на рис. 12, а. На рис. 12, б приведена кривая потенциальной энергии электрона на расстоянии x_k от поверхности, а на рис. 12, в изображен случай автоионизации на расстоянии, соответствующем третьему пику в распределении рис. 12, а. Поэтому к обычно обсуждаемым случаям: 1) автоионизации в «первой» зоне ионизации на критическом расстоянии x_k от поверхности острия (x_1 на рис. 13, а — в; случай А на рис. 13, а) после многократных прыжков по поверхности с постепенно уменьшающейся высотой; 2) автоионизации в «первой» зоне ионизации (случай В на рис. 13, б) при повторном ее прохождении после единичного столкновения с поверхностью острия; 3) автоионизации

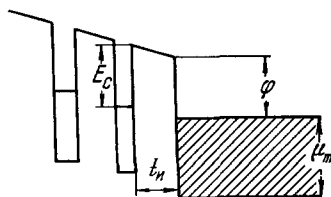


Рис. 10. Упрощенная диаграмма потенциальной энергии электрона около металлической поверхности в случае присутствия на ней адсорбированной частицы³⁴.

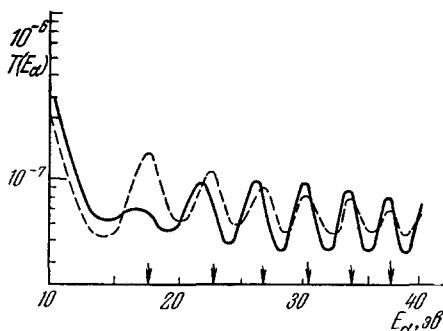


Рис. 11. Соответствующая модели рис. 10 зависимость вероятности прохождения электрона от его энергии³⁴.

в «первой» зоне ионизации (случай Γ на рис. 13, б) при ее первом прохождении; следует, по-видимому, добавить: 4) автоионизацию во «второй», «третьей» (случай D на рис. 13, в) и т. д. зонах ионизации после многократных столкновений поляризованного атома с поверхностью образца,

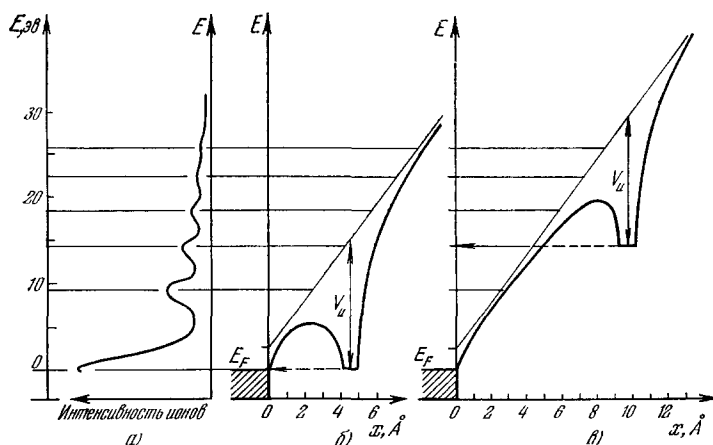


Рис. 12. Распределение вероятности образования H_2^+ (а) при автоионизации водорода и кривые потенциальной энергии электрона для случаев автоионизации на двух различных расстояниях от металлической поверхности— x_k (б) и для расстояния (в), соответствующего третьему пика в распределении а) ²³.

а также случаи 5) и 6), аналогичные упомянутым выше возможностями 2) и 3) (случаи E на рис. 13, в), только не в «первой» зоне ионизации. По-видимому, изображенные на рис. 13, в случаи E имеют несравненно

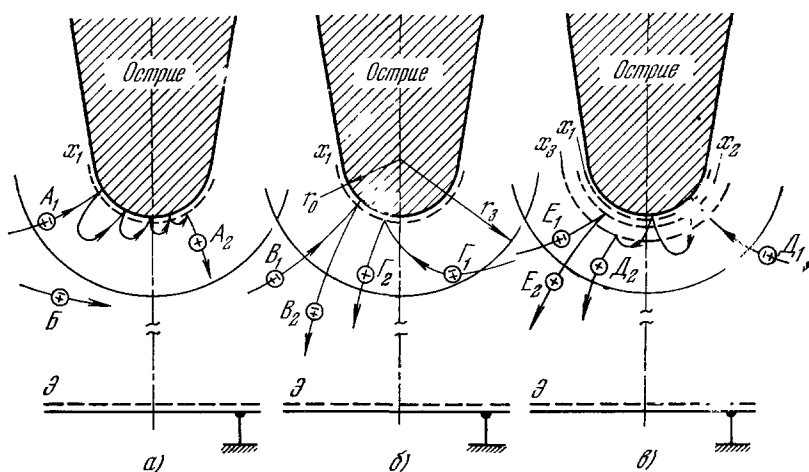


Рис. 13. Схема формирования изображения в автоионном микроскопе.

большую вероятность, чем случаи D (тут, как уже указывалось в гл. 2, многое определяется величиной приложенного электрического поля). Необходимо также отметить, что разрешение ионных изображений, формируемых во «второй», «третьей» и т. д. зонах ионизации, будет соответственно ухудшаться, и притом резко.

Возможно, что развивающиеся сейчас в связи с работами Джейсона и др. представления помогут, наконец, разобраться в целом ряде эффектов, с которыми приходится сталкиваться в практике автоионномикроскопических исследований.

5. ЗОНДОВАЯ МЕТОДИКА В АВТОИОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Важнейшей задачей автоионной микроскопии является однозначный ответ на вопрос: изображением чего именно — единичного атома образца, комплекса таких атомов, атома (или атомов) примеси, адсорбированных на поверхности атомов или молекул, сложных комплексов, состоящих из инородных веществ и атомов, и т. п. — является наблюдаемое на ионной микрофотографии то или иное яркое пятно или группа пятен. Решение этой задачи позволило бы пролить свет на многие вопросы автоионномикроскопической методики, до сих пор остающиеся в той или иной степени открытыми. К их числу в первую очередь следует, по-видимому, отнести вопрос о природе декорирующих зонные линии (например, зонную линию $[001]$ на ионном изображении очищенной полем поверхности вольфрама (рис. 14, а) частиц, так как, помимо мнения³⁶ о существовании стабилизированных полем низкокоординационных метастабильных положений атомов на поверхности, существует предположение, что указанные пятна представляют собой изображения адсорбированных газовых молекул или комплексов их соединений с атомами острия. Еще более существенное значение имела бы указанная возможность при интерпретации ионных изображений сплавов^{37, 41а} (рис. 14, б). Кроме того, знание природы пятен повышенной яркости на ионных изображениях облученных образцов^{36, 38, 39а, 41б} ввело бы однозначность в подсчет концентраций и определение кристаллографического распределения единичных смещенных атомов и их комплексов.

К решению всех этих (и некоторых других) задач экспериментаторов вплотную приблизило создание и неуклонное совершенствование новой — зондовой методики в автоионной микроскопии. Прототипом созданного в настоящее время совершенного прибора^{2, 8а, 42} явился созданный Мюллером, Паницем и Мак-Лейном^{3ж, 43а, 44} первый так называемый *автоионный микроскоп с атомным зондом* (FIM-atome probe). Его принципиальная схема приведена на рис. 15, и представляет он собой сочетание автоионного микроскопа с времяпролетным масс-спектрометром, способным регистрировать отдельные частицы. Острие в нем располагается в центре вращения шарового шлифового соединения, позволяющего, выбрав представляющее интерес пятно на ионном изображении, совместить его (это пятно) с зондирующим отверстием во флуоресцирующем экране 6. При подаче после этой процедуры на острие высоковольтного импульса можно сорвать выбранную частицу с поверхности образца. В виде атомного или молекулярного иона она попадает во времяпролетный масс-спектрометр для анализа. Времяпролетная трубка с детектором ионов 4 располагается прямо под флуоресцирующим экраном и непрерывно откачивается дополнительным насосом 3. Вакуумный объем прибора условно разделен на три части: область с острием, куда подается изображающий газ; откачиваемая область (5) под флуоресцирующим экраном и объем времяпролетной трубки. Откачка системы и напуск изображающего газа (2) ведутся непрерывно. (Остальные обозначения на рис. 15: 1 — манометр, 7 — положительное высокое напряжение, 8 — импульсный генератор, 9 — запускающий импульс, 10 — осциллограф, 11 — преусилитель.) Разработанные к настоящему времени металлические конструкции такого прибора^{8а, 42} принципиально ничем не отличаются

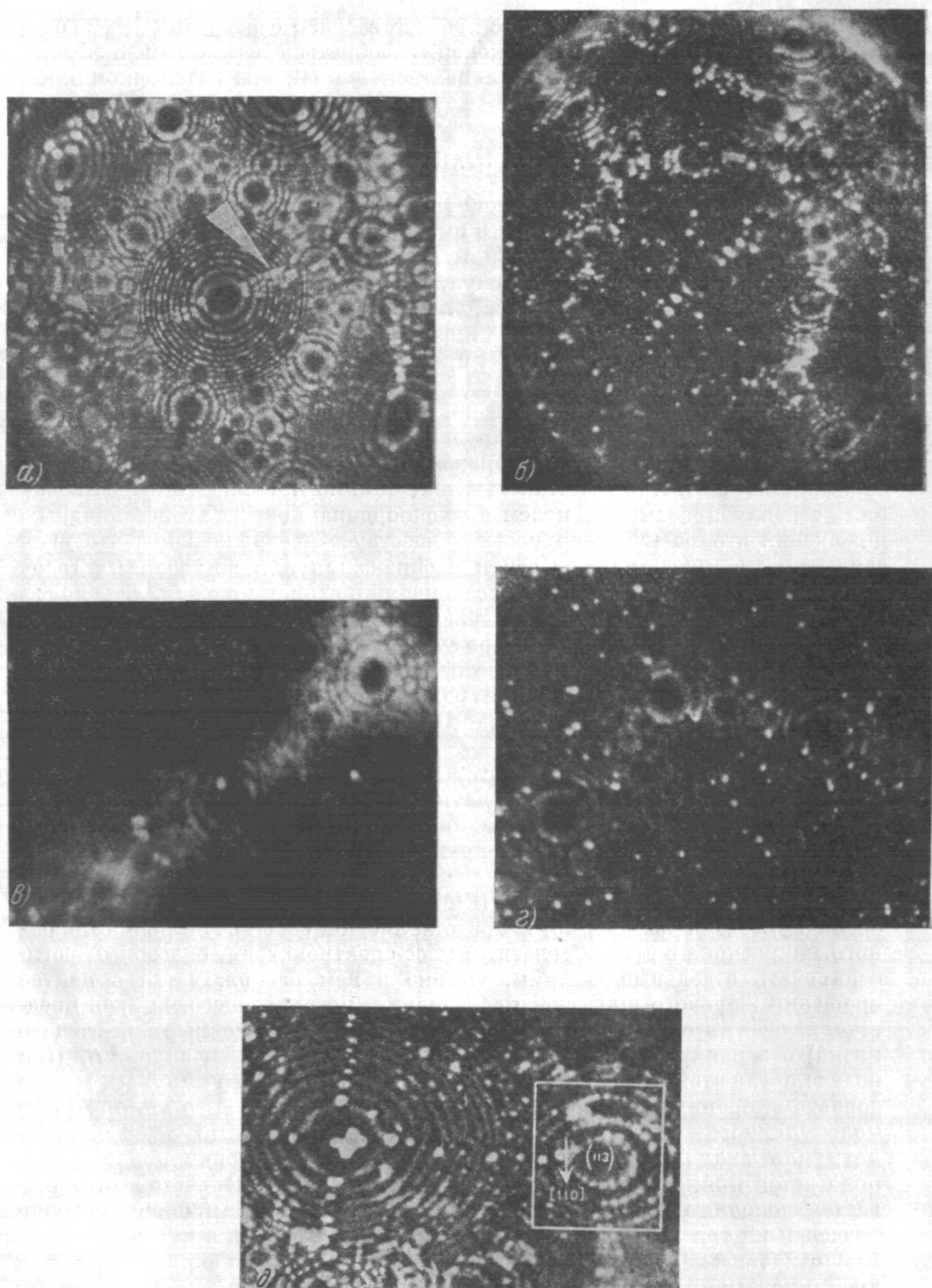


Рис. 14. Точки повышенной яркости на ионных изображениях металлических образцов: а) декорирование зонных линий $[001]$ на ионном изображении вольфрама³⁷; б) сплав $W-1\% \text{ Gd}_2\text{O}_3$ ³⁷; в) вольфрамовый образец, подвергнутый бомбардировке α -частицами³⁸; г) адсорбированные молекулы остаточных газов на поверхности вольфрамового острия^{39а}; д) дислокационная петля⁴⁰.

от описанной выше (см., например, рис. 16, где 1 — кварцевое окно, 2 — стальной сильфон, 3 — охлаждаемая ножка с эмиттером — острием, 4 — времяпролетная трубка, 5 — детектор ионов, 6 — зондирующее отверстие во флуоресцирующем экране, 7 — вакуумная откачка).

Испарение выбранного по ионному изображению атома или комплекса можно осуществить двумя способами: либо подав на острие, находящееся под положительным (соответствующим условиям наилучшего изображения) потенциалом V_0 дополнительный испаряющий импульс $V_{имп}^{(+)}$, либо, не меняя потенциала острия (более низкий по сравнению с первым случаем), увеличивая напряженность поля у его поверхности за счет подачи на расположенный вблизи кольцевой электрод отрицательного импульса $V_{имп}^{(-)}$. Сорванный импульсом $V_{имп}$ атом (или комплекс) в виде иона проходит расстояние l (порядка одного метра) и, регистрируясь электронным умножителем, дает сигнал. Этот сигнал наблюдается осциллографом, который запускается испаряющим импульсом. Расстояние на осциллографе от начала работы осциллографа до импульса на умножителе пропорционально времени пролета испаренного поля иона. Результаты первых работ были получены путем упрощения расчетов отношения массы m испаренного иона к его заряду n . Кинетическая энергия иона определялась в случае, когда длительность испаряющего импульса превышала время

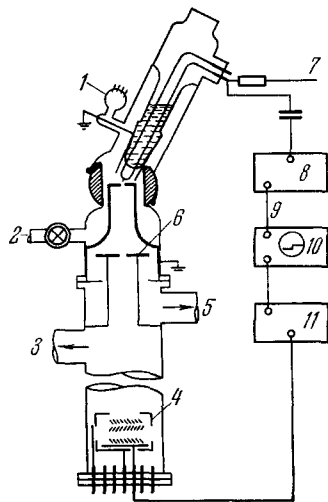


Рис. 15. Схема автоионного микроскопа с атомным зондом⁴⁴.

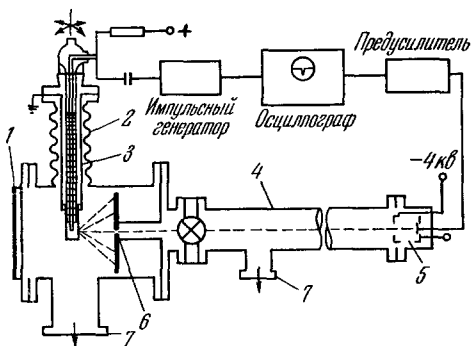


Рис. 16. Схема металлического прибора для зондового анализа⁴².

пребывания иона в области ускоряющего поля вблизи острия, из соотношения

$$mv^2/2 = ne(V_0 + V_{имп}).$$

Предполагается, что поле при удалении от острия быстро убывает и можно считать, что всю свою энергию ион приобретает на участке в непосредственной близости от острия, а затем движется в свободной от поля области с постоянной скоростью. Тогда время полета приближенно равно

$$\tau \approx l/v$$

и

$$(m/n)_0 = 2e(V_0 + V_{имп})\tau^2/l^2. \quad (11)$$

Однако в этой формуле не учтен ряд факторов. Так, если ион с энергией $ne(V_0 + V_{имп})$ ускоряется еще на входе в умножитель полем, соответствующим потенциалу $V(x)$, то формула (11) заменяется на

$$m/n = [2e(V_0 + V_{имп})\tau^2/l^2] \beta = (m/n)_0 \beta,$$

где

$$\beta \equiv \left\{ d^{-1} \int_0^l [1 + V(x)(V_0 + V_{имп})]^{-1/3} dx \right\}^2; \quad (12)$$

здесь x — расстояние от детектора. Вычисление интеграла в формуле (12) требует предварительного экспериментального определения фактического распределения поля у детектора.

Другим, вносящим погрешности, фактором является сильное влияние на энергию иона полем рассеяния. Кроме того, траектория иона может быть сильно изменена боковыми составляющими поля вблизи острия, что приводит к регистрации другого (неанализируемого) иона. Поэтому подобный прибор должен с необходимостью предполагать тщательное экранирование острия. Кроме того, в формулу (11) необходимо ввести еще два поправочных множителя⁴²: ω — коэффициент импульсного напряжения, учитывающий тот факт, что при достаточной длительности испаряющего импульса отраженная волна напряжения усиливает его амплитуду (в ω раз), и δ — полную длительность задержки измерительной схемы, отражающую тот факт, что из-за наличия задержек в электронной схеме она (схема) измеряет не истинное время пролета, а

$$t = \tau \pm \delta.$$

В результате

$$(m/n)_0 = 2e (V_0 + \omega V_{\text{имп}}) (t \pm \delta)^2 / l^2. \quad (13)$$

Рис. 17. Пики ионов Rh^{3+} и Rh^{2+} при 21°K и $5 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст. ($V_0 = 14,8$ кв. $V_{\text{имп}} = 2,0$ кв)⁴².

Способ определения поправочных множителей ω и δ представляет собой самостоятельную задачу. Мюллер и др.⁴² предложили проводить калибровку зондовых приборов по материалам, дающим при полевом испарении заранее известный тип иона. Чаще для калибровки автоионного микроскопа с атомным зондом используются острия из родия — металла, имеющего единственный изотоп. Если на такое острие непрерывно подавать испаряющие импульсы, то на осциллографе будут наблюдаться два массовых пика (см., например, рис. 17), соответствующих одним и тем же моментам времени; они могут представлять собой только ионы родия с разными зарядами (пик, зарегистрированный ниже шкалы времени, соответствует массе 4 (адсорбированный гелий)). Записав уравнение (13) для каждой из зарегистрированных масс и поделив почленно, получим

$$(m/n)_2 / (m/n)_1 = t_2^2 [1 \pm (\delta/t_2)]^2 / t_1^2 [1 \pm (\delta/t_1)]^2 \approx \approx t_2^2 [1 \pm (2\delta/t_2)] / t_1^2 [1 \pm (2\delta/t_1)]. \quad (14)$$

Положив в (14) в качестве первого приближения $\delta = 0$, авторы⁴² нашли, что для родиевого образца отношение m/n для двух и трехзарядных ионов $(m/n)_2 / (m/n)_1 = 1,5$. Поправочные множители ω и δ были определены из выражений

$$\omega = \{[(m/n)_2]^{1/2} - [(m/n)_1]^{1/2}\}^2 l^2 (2e V_{\text{имп}} \Delta t^2)^{-1} - (V_0 / V_{\text{имп}}) \quad (15)$$

и

$$\delta = t_2 - \Delta t \{1 - [(m/n)_1 / (m/n)_2]^{1/2}\}^{-1},$$

где $\Delta t = t_2 - t_1$ — расстояние во времени между пиками двух масс. Определенная в работе⁴² величина ω составила $2,00 \pm 0,05$. Она не зависит от выбранных для калибровки масс, но в значительной степени опре-

деляется геометрией кольца передающей линии. Если считать, что ошибки измерения величин V_0 и $V_{\text{имп}}$ пренебрежимо малы, то относительная ошибка величины m/n , определенной из уравнения (13), равна

$$\Delta (m/n)_0 / (m/n)_0 = V_{\text{имп}} / (V_0 + \omega V_{\text{имп}}) \Delta \omega + 2(t + \delta)^{-1} (\Delta t + \Delta \delta).$$

Согласно данным ⁴² ошибка $\Delta \omega$ равна обычно $\pm 0,05$, а $\Delta \delta = 0,02$. Ошибка же Δt составляет 0,02 из-за нестабильности развертки осциллографа, поэтому для ионов с $V_0 + \alpha V_{\text{имп}} = 10$ кВ и $V_{\text{имп}} = 1$ кВ ошибка измерения массы приблизительно равна $\pm 0,6$ а. е. м. при $(m/n)_0 = 20$ а. е. м. и $\pm 1,6$ а. е. м. при $(m/n)_0 = 100$ а. е. м.

Если же на одной осциллограмме имеется несколько пиков разных масс, одна из которых может быть точно идентифицирована, то другие массы могут быть рассчитаны из уравнения (15) и разрешение в этом случае существенно повышается.

Первые полученные до сих пор с помощью атоионного микроскопа с атомным зондом результаты не учитывали указанных выше поправок, т. е. были получены без калибровки. Это, по-видимому, не умаляя их важности, переводит их в разряд данных, полезных скорее для развития метода, чем для чисто справочных целей.

В работе ⁴² с помощью атоионного микроскопа с атомным зондом при испарении полем вольфрамовых острий были обнаружены комплексы $(W^{182}O_2^{16})^{3+}$ и $(W^{184}O_2^{16})^{4+}$ (отношения m/n составили 71,3 и 54,0 соответственно).

Приведенные отношения m/n могли быть также идентифицированы (учитывая плохие вакуумные условия вблизи острия) как $(W^{186}N_2^{14})^{3+}$ либо $(W^{186}N_2^{14})^{4+}$ или же $(W^{182}N_2^{14})^{3+}$. Для последнего комплекса $m/n = 71,2$.

Исследование сплава Re — Mo показало при полевым испарении образование ионов $(Mo^{96})^{2+}$ и Re^{2+} , что соответствовало отношениям $m/n = 48$ и 93.

Исследования чистого вольфрама (при 21 °К) дали $m/n = 66$ и 91. Отношение $m/n = 91$ интерпретируется соответствующим $(W^{182})^{3+}$, а $m/n = 66$ — $(W^{182}O^{16})^{3+}$ или $(W^{184}N^{14})^{3+}$. В нескольких случаях были получены значения отношения m/n , равные 62,9 и 64,6. Они могли быть приписаны $(W^{186})^{3+}$ — ($m/n = 62$), $(W^{182}N^{14})$ — ($m/n = 65,3$) или $(W^{182}O^{16})^{3+}$ — ($m/n = 66$). В редких случаях наблюдались ионы W^{2+} , однако надежных выводов об относительной эффективности образования ионов W^{2+} и W^{3+} полученные в работе ⁴² данные сделать не позволили.

Упомянем также и о ранних исследованиях Брэннера и Мак-Кинни ^{86, в}, ⁴⁵ с помощью атоионного микроскопа с атомным зондом продуктов полевого испарения острий на чистых W и Ir. В работе ⁸⁸ была использована металлическая конструкция, представляющая собой несколько упрощенный вариант приведенной на рис. 16 системы. Прибор позволял наблюдать ионное изображение поверхностей исследуемых образцов и проводить их фотографическую регистрацию. Было установлено, что Ir испаряется преимущественно в виде ионов Ir^{2+} . Наблюдались также ионы Ir^{3+} , причем отношение количества двух- и трехзарядных ионов не зависело от температуры острия, что трудно согласовать с существующими представлениями. Испарение W происходило в виде трехзарядных ионов. Особенно же удивительным представляется (это отмечают и сами авторы) отсутствие (вплоть до 30° К и ниже) температурной зависимости отношения типов образуемых при полевым испарении ионов.

Полученные Брэннером и Мак-Кинни ⁸⁸ результаты во многом противоречивы, что можно, по-видимому, объяснить двумя причинами. Во-первых, к ошибкам мог приводить тот факт, что расчет отношений m/n проводился по весьма приближенной формуле типа (11), и, во-вторых,

сказывалось также и отсутствие экранирования острия. Кроме того, недостатком использованной в работе ^{8в} конструкции следует считать применение для испарения поверхностных атомов острия неэкранированного кольца, на которое подается отрицательный импульс. Такая схема, как указали авторы работы ⁴², чрезвычайно затрудняет направление испаренного атома в отверстие анализатора и при исследовании вида определенного атома, наблюдаемого на ионном изображении поверхности, ставит под сомнение весь результат. Обнаруженный в ранних работах эффект умножения зарядов ионов металлов при их полевом испарении был подтвержден и другими экспериментаторами ^{3в, г, и, и} и явился первым важным (и неожиданным) результатом использования зондовой методики. W, Ta и Ir испарялись в виде трех- и четырехзарядных ионов ^{3и, 8в}. Испарение в виде трехзарядных ионов наблюдалось также и для Pt, Rh, Au и Fe^{3г, и}, и в виде четырехзарядных ионов — для Mo, Re и Nb ^{3г, и}. Во всех случаях относительное число испаряемых ионов с более высоким зарядом росло с увеличением скорости испарения, которая может быть доведена ⁷ до 10⁹ атомных слоев в секунду.

Большой интерес представляет установление факта адсорбции изображающего газа на поверхности металлических игольчатых образцов ^{3и, 8г, 43б} при значениях напряженности поля, соответствующих условиям наилучшего отображения поверхности. Особенно неожиданным этот результат явился для He, Ne и Ar, так как согласно установленным ранее представлениям ^{3а,б} адсорбция этих газов (в большей степени He, затем Ne, Ar и в меньшей — N) не должна была иметь место в указанном случае. Позднее Мюллер и др. обнаружили, что десорбция адсорбированных на поверхности острия благородных газов требует создания полей, достаточных для одновременного испарения атомов металла, расположенных в слое, на котором находится адсорбированный атом. На практике этот эффект проявляется в снижении испаряющих полей в присутствии благородных газов по сравнению с испарением в вакууме.

Указанные работы заставляют по-новому взглянуть как на процесс формирования изображения в автоионном микроскопе, так и на теорию ионообразования у металлической поверхности вообще. Среди этих работ в первую очередь следует отметить последнюю (из известных авторам) работу Мюллера и др. (см. ⁴⁶). В ней описаны результаты экспериментальной проверки выдвинутой несколько ранее ^{3и, 19в} гипотезы, согласно которой над каждым из наиболее выступающих на поверхности острия атомов располагается адсорбированный атом изображающего газа («шпапка»), а максимум вероятности ионизации приходится на случай, когда подлетающий атом изображающего газа коснется адсорбированного атома. Суть проведенного эксперимента сводилась к следующему. Размер зондирующего отверстия был выбран несколько больше обычного с тем, чтобы в его «тень» попадал не один, а несколько отображаемых атомов. Далее по обычной схеме проводилась регистрация проходящих через зондирующее отверстие частиц (развертка осциллографа — 20 и 100 мксек — запускалась в этом случае импульсом от внешнего источника). При нормальных условиях наилучшего отображения поверхности в ионах гелия за время 20 мксек на коллекторе (умножителе) времяпролетной трубки регистрировалось 5—6 частиц (пики на осциллограмме) от трех отображаемых атомов поверхности. Затем измерения проводились в импульсном режиме с временем развертки 100 мксек. В этом случае запуск осциллографа осуществлялся уже самим испаряющим импульсом.

В результате было обнаружено резкое снижение числа приходящих на коллектор частиц, которое, однако, восстанавливалось в течение ~10—20 мксек. Проведенные авторами ⁴⁶ расчеты показали, что это время

как раз соответствует времени, необходимому для адсорбции новых атомов изображающего газа и поступления к поверхности острия дополнительных атомов, которые уже будут ионизованы над вновь созданными «шапками». Измерения были выполнены для различных (трех) давлений изображающего газа; эффект подтвердился во всех случаях. Полученный результат существенно не изменяет качественную картину процесса формирования автоионного изображения: он не исключает, например, представления о «прыжках» поляризованных частиц по поверхности острия (хотя число таких «прыжков» вследствие увеличения коэффициента аккомодации должно значительно уменьшиться), не отменяет экспериментально обнаруженной резонансной структуры ионизации. Тем не менее основные теории будут, по-видимому, пересмотрены, причем в большей степени это коснется теории десорбции и испарения полем, так как по существующим в настоящее время представлениям очищенная полем поверхность острия остается атомно-чистой в течение всего времени приложения поля наилучшего отображения поверхности в ионах гелия. (Цонг и Мюллер¹⁹⁶ недавно показали, что за адсорбцию атомов инертных газов ответственно стимулированное сильным электрическим полем диполь-дипольное взаимодействие.) Можно также предположить, что при использовании полученного результата удастся более корректно объяснить целый ряд эффектов, наблюдаемых в автоионномикроскопической практике. Появление таких работ следует ожидать в самое ближайшее время.

Мюллером, Кришнасами и Мак-Лейном⁷ было проведено исследование влияния различных изображающих газов на характер полевого испарения Ta, Rh, Nb, Au, W и Ig и проведен анализ образования при испарении полем молекулярных ионов изображающих газов и атомов поверхности металла. Наиболее детально изучалось поведение Ta. Для анализа был использован металлический прибор¹⁰ (см. рис. 16) с разрешением масс 250. При анализе атомным зондом (при напряжении наилучшего отображения поверхности) тантал обнаруживает предпочтительное образование ионов Ta^{3+} (60, 33 а. е. м.), несколько меньше — Ta^{4+} (45, 25 а. е. м.) и некоторое количество ионов Ta^{2+} (90,5 а. е. м.). Присутствие водорода снижало испаряющее поле для Ta. Основным продуктом испарения Ta в присутствии водорода является трехзарядная гибридная молекула TaH^{3+} , которая могла распадаться (диссоциировать) по реакции



Картина представляется здесь следующим образом. После того как испаряющий импульс десорбирует с поверхности острия молекулярный ион TaH^{3+} , последний ускоряется в направлении от острия до тех пор, пока на расстоянии d не произойдет диссоциация по уравнению (16). После этого два образованных иона (Ta^{2+} и H^+), двигаясь под действием сниженного (по сравнению с потенциалом у поверхности острия) напряжения V_d , будут иметь скорости v_d . Вдали от острия в области, условно свободной от поля, скорости ионов будут $v_e^{(Ta)}$ и $v_e^{(H)}$. Окончательная кинетическая энергия этих ионов будет

$$0,5m_H(v_e^{(H)})^2 = 0,5m_H v_d^2 + e(v_e - v_d), \quad (17)$$

$$0,5m_{Ta}(v_e^{(Ta)})^2 = 0,5m_{Ta}v_d^2 + 2e(v_e - v_d). \quad (18)$$

Скорость v_d в момент диссоциации определяется из соотношения

$$0,5m_{TaH^{3+}}v_d^2 = 3ev_d. \quad (19)$$

Кажущаяся масса M продуктов диссоциации при измерении во времяпролетной трубке есть

$$M = 2eV_e/v_e^2, \quad (20)$$

где $V_e = V_0 + V_{\text{имп}}$. Подставляя (19), (20) в (17) и (18), получаем

$$M_{\text{H}^+} = m_{\text{H}} m_{\text{TaH}} V_e / [3m_{\text{H}} V_d + m_{\text{TaH}} (V_e - V_d)],$$

$$M_{\text{Ta}^{2+}} = m_{\text{Ta}} m_{\text{TaH}} V_e / [3m_{\text{Ta}} V_d + 2m_{\text{TaH}} (V_e - V_d)].$$

Как показали авторы работы ⁷, распад иона TaH^{3+} (его диссоциация) происходит в области сильного поля вблизи поверхности острия. Аппроксимируя распределение потенциала в ускоряющей области потенциалом между двумя софокусными параболоидами вращения

$$V_r = V_e \{1 - \ln(R/r) [\ln(R/r_0)]^{-1}\}, \quad (21)$$

где координаты полета ионов измеряются от фокальной точки, авторы работы ⁷ подсчитали расстояние d от поверхности острия, на котором

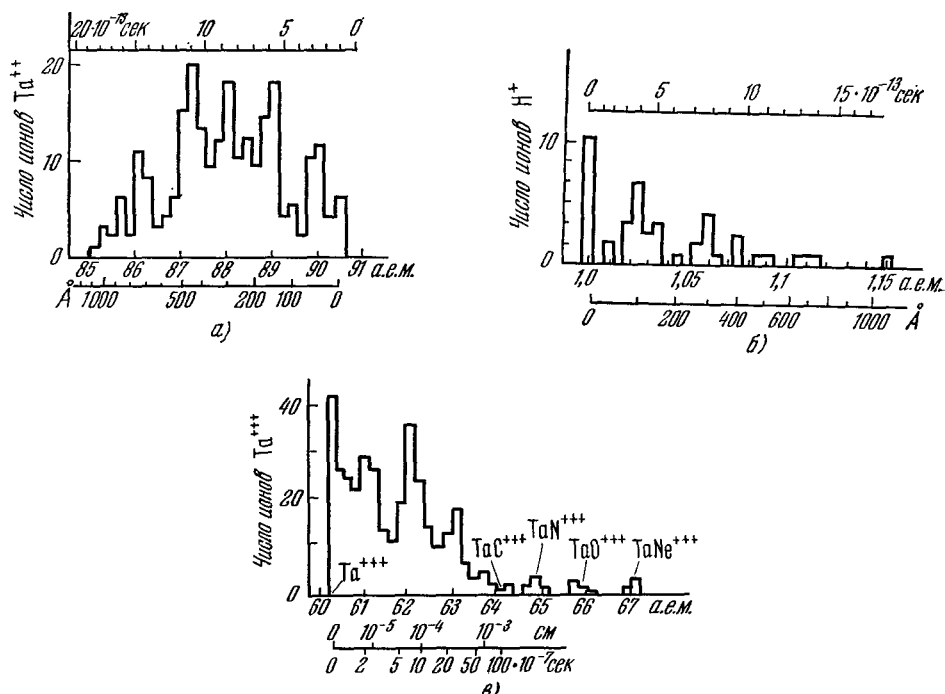


Рис. 18. Распределение ионов Ta^{2+} (а) и H^+ (б) при диссоциации молекулярных ионов TaH^{3+} , полученных при полевом испарении танталового острия в присутствии водорода, и распределение ионов Ta^{3+} (в), полученных при полевом испарении танталового острия при 78°K в присутствии Ne ($p_{\text{Ne}} = 10^{-4}$ мм рт. ст.) ⁷.

происходит диссоциация, а также время t' , за которое ион TaH^{3+} пролетает это расстояние. R в уравнении (21) — расстояние от поверхности острия до ускоряющего электрода (0,1 см), r_0 — радиус острия. Расстояние x от поверхности острия равно $r - 0,5 r_0$. Указанное время t' получалось численным интегрированием

$$t' = \int_0^d v_x^{-1} dx,$$

где скорость иона v_x подсчитывалась из выражения

$$v_x = (6eV_x/m_{\text{TaH}})^{1/2}.$$

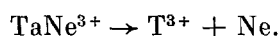
Полученные в описанном случае результаты приведены на рис. 18, а и б. Как видно из этих рисунков, вероятность диссоциации максимальна

на расстоянии порядка радиуса острия от поверхности. На больших расстояниях диссоциация вообще не имеет места, что подтверждает остающееся небольшое количество масс TaH^{3+} (60,7 а.е.м.). Необходимо, по-видимому, отметить, что общее число наблюдаемых частиц (238 для рис. 18, а и всего 29 — для рис. 18, б) может быть недостаточным для преодоления статистических флуктуаций.

Полевое испарение Ta в присутствии Ne приводило в подавляющем случае к образованию ионов $TaNe^{3+}$. Отметим, что продукты полевого испарения некоторых металлов в Ne изучались ранее Мюллером ³¹ для родия и Мюллером и др. ^{43б} для вольфрамовых, иридиевых и железных острий.

При адсорбции гелия полевое испарение металла происходит часто в виде молекулярных ионов, таких как WHe^{3+} , WHe_2^{3+} , $IrHe_2^{3+}$, $IrHe_3^{2+}$, $RhHe^{2+}$ и $FeHe^{2+}$.

В случае испарения Ta в изображающем неоне наблюдалось образование ионов Ta с зарядом от 1 до 4, однозарядных ионов Ne (20 и 22 а. е. м.). Порядка 10% ионов имело двойной заряд и 1% ионов появлялся в виде Ne_2^+ (40 а. е. м.). Общее количество молекулярных ионов TaNe (с зарядами от 2 до 4) составляло ~1% всего количества зарегистрированных частиц. Значительное количество частиц имели кажущиеся массы свыше 60, 33 а. е. м., что соответствует иону Ta^{3+} (см. рис. 18, б). Эти ионы можно интерпретировать как продукты диссоциации нестабильного молекулярного иона $TaNe^{3+}$:



Кажущиеся массы $M_{Ta^{3+}}$ и M_{Ne} , а также расстояния, на которых происходит диссоциация, и время, ей предшествующее (от момента испарения молекулярного иона), определялись аналогично описанному выше случаю использования в качестве изображающего газа водорода. Присутствие остаточного водорода задерживало образование ионов $TaNe^{3+}$ из-за адсорбции первого на поверхности металла. Кроме того, в присутствии остаточного водорода наблюдалось образование ионов NeH^+ .

Брэннер и Мак-Кинни ^{8а}, используя сконструированный ими металлический зондовый прибор, провели анализ некоторых сплавов (Fe — 3,8%, Pt — 20% Ni; Fe — 1,55% Cu и Fe — 4,9% Mo) и показали удивительно хорошее согласие получаемых таким образом данных о составе сплава с его реальным составом. Полученный результат для сплава Fe — 4,9% Mo иллюстрирует рис. 19.

Кроме того, эти же авторы провели анализ масс-спектров сплавов, содержащих двухвалентное железо, при различных температурах и вакуумных условиях. В случае отображения сплава Fe — Mo в Ne ($p_{Ne} = 2,4 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.) полученный при 30° К масс-спектр полевого испарения содержит в основном пики, соответствующие ионам Fe^{2+} , Mo^{2+} и Ne^+ (рис. 20, а). Почти все 700 зарегистрированных частиц представляли собой один из указанных видов ионов. Испарение полем таких же образцов при комнатной температуре в вакууме лучше 10^{-8} мм рт. ст. дает сложный спектр, в котором преобладают ионы FeO или FeOH.

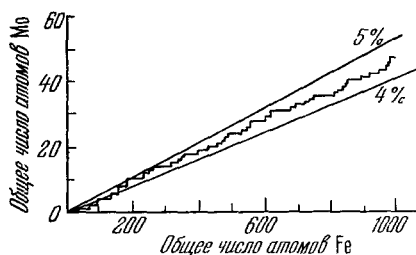


Рис. 19. Результаты зондового анализа ^{8а} некоторой произвольно выбранной области разбавленного сплава Fe — 4,9% Mo.

Загрязнение поверхности даже при температуре жидкого азота приводит к появлению сложных спектров. Это видно из рассмотрения спектра указанного выше сплава (рис. 20, в), полученного после его изображения в водороде при $T = 80^\circ \text{K}$.

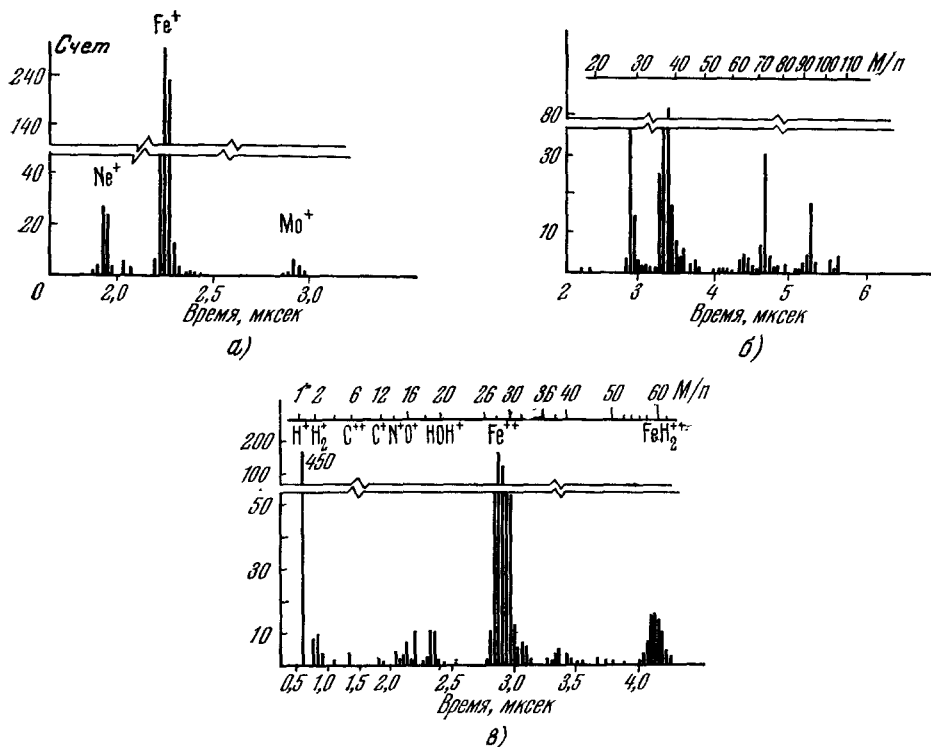


Рис. 20. Спектры, полученные при зондовом анализе^{8а} сплава Fe — Mo в присутствии неона ($T = 30^\circ \text{K}$, $p_{\text{Ne}} = 2,4 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.) (а), в условиях высокого вакуума при $T = 300^\circ \text{K}$ (б) и после выдержки в H_2 при $T = 80^\circ \text{K}$ (в).

Несколько измененный по сравнению с описанным выше автоионным микроскопом с атомным зондом тип такого прибора, предназначенный для проведения масс-спектрометрического анализа продуктов автоионизации и полевого испарения, был сконструирован Барофским и Мюллером (см. ^{2,47}). Принципиальная схема этого прибора приведена на рис. 21 (где 1 — образец — острие, 2 — железная секторная линза (сплошные линии), 3 — латунное заполнение, 4 — коллиматор, 5 — магнитный экран из железа, 6 — электронный умножитель, 7 — фокусирующая щель, 8 — коллиматор, 9 — фокусирующая пластина, 10 — прорез для подставки, 11 — нагреваемый шток, 12 — кольцо, 13 — флуоресцирующий экран). Высокое разрешение (90 а. е. м.) достигается здесь за счет поддержания постоянной энергии ионов. Эмитируемые с острия ионы

Рис. 21. Схема прибора для масс-спектрометрического анализа продуктов полевого испарения^{47а}.

проходят щель масс-спектрометра с обычной фокусировкой магнитным полем. Энергия ионов соответствует постоянному напряжению на острие и не зависит от потенциала ускоряющего электрода. При данном значении магнитного поля детектора достигают ионы с определенным отношением e/M . В качестве наиболее значительных удобств (преимуществ) такого прибора авторы⁴⁷ отмечают отсутствие активированных поверхностей

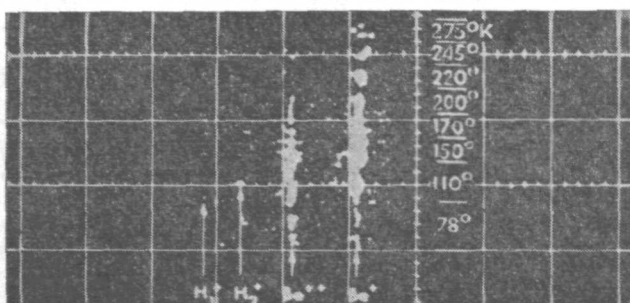


Рис. 22. Масс-спектрограмма полевого испарения бериллия при различных температурах^{47а}.

(что имеет место в приборе с времяпролетной трубкой). Это очень важно с точки зрения возможного отрицательного воздействия на них атмосферы (воздуха) при необходимом периодическом вскрытии прибора. Принятый детектором сигнал после усиления поступает на осциллограф. Вертикальное отклонение электронного луча в осциллографе осуществляется преобразованным ускоряющим напряжением; горизонтальное отклонение связано определенным образом с изменением магнитного поля. Полученные на экране осциллографа серии масс-спектров фотографируются. Типичный масс-спектр, соответствующий полемому испарению при различных температурах, приведен на рис. 22. Калибровка шкалы масс осуществляется обычно с помощью автоионизации благородных газов (H_2 , Ne, Ar, Kr). Прибор позволяет регистрировать ионы изображающего газа при давлении $p = 10^{-7}$ мм рт. ст. при счете 10 а. е. м./сек, что соответствует скорости испарения порядка 3 атомных слоя в секунду. При таких условиях на детектор в 1 сек попадает 100 ионов испаряемого металла.

Описанный прибор был использован Барофским и Мюллером (см. ^{47,48}) для масс-спектрометрического анализа продуктов низкотемпературного полевого испарения Fe, Co, Ni, Be, Cu и Zn. Все эти металлы при низких температурах давали одно- или двухзарядные ионы (Fe^{2+} , Be^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Zn^+ , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}); при более высоких температурах наблюдалось образование различных молекулярных ионов.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время можно, по-видимому, сказать, что масс-спектрометрической методике принадлежит огромная роль в развитии как теоретических, так и практических аспектов автоионной микроскопии. Огромное значение придается в настоящее время использованию зондовой методики, вступившей сейчас из стадии разработок и развития в этап, когда она начала поставлять новую информацию, имеющую самостоятельное значение. Многие из результатов, как уже полученных, так и предстоящих, зримых сейчас, не могли (и не могут) быть достигнуты средствами, не связанными с масс-спектрометрией. Даже наблюдение в сильных

электрических полях молекулярных ионов некоторых типов представляет собой факт, имеющий самостоятельный интерес, так как существование таких ионов ранее не наблюдалось и не предсказывалось. Одним из наиболее важных результатов является обнаружение адсорбционного «слоя» изображающего газа, способствующего автоионизации. Отметим также, что зондовый анализ поверхности острый приобретает более значительную важность из-за возможного влияния адсорбции изображающего газа на характер предпочтительного полевого испарения образцов в автоионном микроскопе, которой нельзя пренебрегать⁷.

Указанные в начале гл. 5 задачи зондовой методики по существу только начали решаться, и в этой области предстоит долгая кропотливая работа.

Авторы глубоко признательны Г. М. Кукавадзе за помощь в написании статьи, полезные советы и замечания.

Институт теоретической и экспериментальной физики,
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. F. A. White, *Mass Spectrometry in Science and Technology*, N.Y., J. Wiley, 1968, ch. 3.
2. E. W. Müller, T. T. Tsong, *Field-ion Microscopy. Principles and Applications*, N.Y., Elsevier, 1969, chs. II. 5, III. 6, IV. 6 and VII. 7.
3. E. W. Müller, *a)* *Adv. Electron. and Electron Phys.* **13**, 831 (1960) (см. перевод: УФН **77**, 481 (1962)); *б)* *Science* **149**, 591 (1965) (см. перевод: УФН **92**, 293 (1967); *в)* *Adv. Mass. Spectrometry* **5**, 427 (1971); *г)* *Naturwiss.* **57**, 222 (1960); *д)* *Phys. Rev.* **102**, 618 (1956); *е)* *Ber. Bunsen. Ges. phys. Chem.* **75**, 979 (1971); *ж)* 15th Field Emission Symposium. Proc. (Bonn, 1968), Bonn, 1969, p. 108; *з)* *Quart. Rev.* **23**, 177 (1969); *и)* Applications of FIM in Physical Metallurgy and Corrosion, ed. by F. R. Hochman et al., Georgia Inst. of Technology, 1969, p. 59; *к)* *J. Vac. Sci. Techn.* **8**, 89 (1971).
4. *a)* H. D. Beckey et al.,— *Adv. Mass Spectrometry* **3**, 35 (1966); H. D. Beckey, *ibid.* **2**, 1 (1963); *б)* *Field Ionization Mass Spectrometry*, Oxford, Pergamon Press, 1970, ch. I.
5. A. J. B. Robertson, B. W. Viney,— *Adv. Mass Spectrometry* **3**, 23 (1966).
6. И. В. Гольденфельд, 1-я Всесоюзная конференция по масс-спектрологии (Ленинград, 1969), Л., АН СССР, 1969, стр. 337; Автореферат докт. диссертации, М., 1971.
7. E. W. Müller, S. V. Krishnaswamy, S. B. McLane, *Surface Sci.* **23**, 112 (1970).
8. S. S. Brenner, J. T. McKinney, *a)* *ibid.*, p. 88; *б)* см. ³, p. 111; 16th Field Emission Symposium. Proc., Pittsburgh, Pa., 1969; *в)* *Appl. Phys. Lett.* **13**, 29 (1968); *г)* *Surface Sci.* **20**, 411 (1970).
9. *a)* М. Саутон, сборник «Автоионная микроскопия», М., «Мир», 1971, стр. 12; А. Л. Суворов, *ibid.*, стр. 246; *б)* УФН **101**, 21 (1970).
10. G. Gamow, *Zs. Phys.* **51**, 204 (1928).
11. J. R. Oppenheimer, *Phys. Rev.* **31**, 67 (1928).
12. C. Lancos, *Zs. Phys.* *a)* **62**, 518; **65**, 431 (1930); *б)* **68**, 204 (1931).
13. H. A. Bethe, E. Salpeter, *Handb. Phys.*, Bd. 35, B., Springer-Verlag, 1957, S. 88.
14. R. H. Good, E. W. Müller, *ibid.*, Bd. 21, 1956, S. 176.
15. Д. Бом, *Квантовая теория*, М., Физматгиз, 1961, гл. 12.
16. D. S. Boudreaux, P. H. Cutler, *a)* *Solid State Comm.* **3**, 219 (1965); *б)* *Surface Sci.* **5**, 230 (1966); *в)* *Phys. Rev.* **149**, 170 (1966).
17. S. P. Sharma, et. al., *Surface Sci.* **23**, 30 (1970).
18. Н. Мотт, Г. Месси, *Теория атомных столкновений*, М., ИЛ, 1951.
19. T. T. Tsong, E. W. Müller, *a)* *J. Chem. Phys.* **41**, 3279 (1964); *б)* *J. Chem. Phys.* **55**, 2884 (1971); *в)* *Phys. Rev. Lett.* **25**, 911 (1970).
20. I. V. Goldenfeld et al., *Intern. J. Mass Spectr. Ion Phys.* **5**, 337 (1970).
21. M. H. Rice, R. H. Good, *J. Opt. Soc. Am.* **52**, 239 (1962).
22. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, 2-е изд., М., Физматгиз 1963, § 24.
23. A. J. Jason et al., *J. Chem. Phys.* **44**, 4351 (1966).

24. A. J. J a s o n et al., *ibid.* 43, 3762 (1965).
25. A. J. J a s o n, а) *Proc. of the 13th Field Emission Symposium, Cornell University*, 1966, p. 62; б) *Phys. Rev.* 156, 266 (1967).
26. R. G o m e r, L. W. S w a n s o n, *J. Chem. Phys.* 38, 1613 (1963).
27. D. G. B r a n d o n, а) *Brit. J. Appl. Phys.* 14, 474 (1964); *Surface Sci.* 3, 1 (1965); *Phil. Mag.* 14, 803 (1966); б) *см.* ^{9a}, стр. 34.
28. T. T. T s o n g, *Surface Sci.* 10, 102 (1968).
29. Л. Н. Д о б р е ц о в, М. В. Г о м о ю н о в а, *Эмиссионная электроника*, М., «Наука», 1966, гл. 10.
30. Н. И. И о н о в, *ЖЭТФ* 39, а) 716, б) 721 (1969).
31. M. G. I n g h r a m, R. G o m e r, а) *J. Chem. Phys.* 22, 1279 (1954); б) *Z. Naturforsch.* 10a, 863 (1956).
32. E. W. M ü l l e r, K. B a h a d u r, *Phys. Rev.* 102, 624 (1956).
33. Э. Ф е р м и, *Ядерная физика*, М., ИЛ, 1951, гл. IV; I. I. G o l d m a n, — *Problems in Quantum Mechanics*, ed. by D. ter Haar, L., Interscience, 1960, p. 202.
34. M. E. A l f e r i e f f, C. B. D u k e, *J. Chem. Phys.* 46, 938 (1967).
35. A. A. L u c a s, *Phys. Rev. Lett.* 26, 813 (1971).
36. D. P i n e s, а) *Rev. Mod. Phys.* 28, 184 (1956) (*см.* перевод: *УФН* 62, 399 (1957)); б) *сборник Elementary Excitations in Solids*, N.Y., Benjamin, 1964, p. 100.
37. А. Л. С у в о р о в, В. А. К у з н е ц о в, *ФММ* 27, 566 (1966).
38. А. Л. С у в о р о в, Г. М. К у к а в а д з е, А. Ф. Б о б к о в, *ЖЭТФ* 58, 85 (1970).
39. А. Л. С у в о р о в, Г. М. К у к а в а д з е, а) *сборник «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов»*, М., «Наука», 1971, стр. 108; *ФММ* 28, 238 (1969); б) 30, 116 (1970).
40. M. A. F o r t e s, et al., *Phil. Mag.* 17, 169 (1968).
41. а) В. А. К у з н е ц о в, Г. М. К у к а в а д з е, А. Л. С у в о р о в, *сборник «Рений в новой технике»*, М., «Наука», 1970, стр. 108; B. R a l p h, *Surface Sci.* 23, 130 (1970); *см.* ^{9a}, стр. 161, б) стр. 176.
42. J. A. P a n i t z et al., *Rev. Sci. Instr.* 40, 1321 (1969).
43. а) E. W. M ü l l e r, J. A. P a n i t z, 14th Field Emission Symposium. Proc., Washington, D.C., 1967; E. W. M ü l l e r, S. B. M c L a n e, J. A. P a n i t z, 15th Field Emission Symposium. Proc. (Bonn, 1968), Bonn, 1968, p. 110; б) *Surface Sci.* 17, 430 (1969).
44. E. W. M ü l l e r, J. A. P a n i t z, S. B. M c L a n e, *Rev. Sci. Instr.* 39, 83 (1968).
45. S. S. B r e n n e r, — *High Temperature Resolution Metallography*, ed. by H. I. A a r o n s o n and G. S. A n n s e l l, N.Y., Gordon and Breach, 1967, p. 281.
46. S. B. M c L a n e et al., *ibid.* 27, 367 (1971).
47. D. F. B a r o f s k y, E. W. M ü l l e r, а) *ibid.* 10, 177 (1968); б) *Intern. J. Mass Spectr. Ion Phys.* 2, 125 (1969).
48. D. F. B a r o f s k y, *ibid.* 3, 156 (1969).