

539.27

**ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТИ  
ТВЕРДОГО ТЕЛА****М. В. Гомоюнова****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение . . . . .	105
2. Классификация методов электронной спектроскопии . . . . .	107
3. Элементный состав поверхности твердого тела . . . . .	109
4. Структура поверхности твердого тела и ее динамика . . . . .	116
5. Электронное строение поверхности твердого тела . . . . .	122
6. Техника эксперимента . . . . .	136
7. Заключение . . . . .	138
Цитированная литература . . . . .	139

**1. ВВЕДЕНИЕ**

В последнее десятилетие поверхность твердого тела (ПТТ) превратилась в один из важнейших объектов физических исследований, к которому приковано пристальное внимание многих видных ученых, работающих в разнообразных областях науки и техники. Физика ПТТ вступает в свой «золотой век», подобный пережитым физикой атома и физикой объемных свойств твердого тела.

Главная особенность современного этапа изучения поверхности состоит в атомно-молекулярном уровне ее исследования. К основным микроскопическим характеристикам поверхности относятся: 1. Элементный (химический) состав. 2. Геометрическое строение (структура). 3. Электронное строение, т. е. энергетический спектр состояний валентных электронов и пространственная локализация их заряда, а также энергетическая структура свободных электронных состояний. 4. Динамика поверхности, т. е. данные о ее тепловых колебаниях.

Что такое ПТТ и почему она требует специального изучения? Из-за обрыва трансляционной симметрии в направлении, перпендикулярном поверхности, атомы поверхностных слоев твердого тела находятся в особых по сравнению с объемом условиях. Особые условия порождают специфику свойств этих слоев, что находит отражение в отличии их микроскопических характеристик от объемных. Эта приповерхностная область твердого тела, т. е. его «оболочка», составляющая у разных веществ примерно от одного до десяти атомных слоев, по современным представлениям отождествляется с ПТТ \*). Таким образом, поверхность — это особое состояние вещества. Поэтому создание науки о поверхности является, прежде всего, новым этапом в изучении строения вещества в конденсиро-

---

\*) Термин ПТТ используется и в других значениях. В теоретических работах им часто пользуются для обозначения двумерной границы раздела твердого тела с другой фазой. В исследованиях адсорбции ПТТ обычно называют просто верхний слой атомов твердого тела.

ванном состоянии. Отсюда ясна огромная значимость развития этого научного направления с точки зрения получения фундаментальных знаний.

Исследование поверхности исключительно важно и для практических приложений. ПТТ широко используется в технике как источник электронных пучков (электронно-лучевые приборы, умножители, электронно-лучевая плавка, преобразование тепловой энергии в электрическую и др.). С ПТТ связаны многочисленные атомные процессы — адсорбция и десорбция атомов и молекул, диссоциация молекул, миграция атомных частиц по поверхности, диффузия их в объем, реакции на поверхности и т. д. Уровень понимания этих и многих других поверхностных явлений определяет сейчас прогресс в таких важных областях техники, как, например, гетерогенный катализ и тонкопленочная микроэлектроника. Через поверхность осуществляется и любое взаимодействие твердого тела с окружающей средой. Поэтому знание свойств поверхности существенно и при изучении изменений, претерпеваемых объемными характеристиками твердого тела, в частности, при коррозии и окислении металлов.

Представления о ПТТ как о пограничном слое с особыми свойствами распространяются и на межфазовые границы твердых тел. В определенных условиях процессы, протекающие на этих границах, оказывают решающее влияние на свойства твердого тела в целом. Например, сегрегация некоторых примесей на границах зерен в металлах сопровождается радикальными изменениями многих их механических свойств. Таким образом, развитие физики ПТТ необходимо для решения и важных технических проблем.

Хотя все четыре атрибута поверхности взаимосвязаны и обуславливают друг друга, исходным среди них является природа атомов. Решающее же влияние на большинство свойств поверхности оказывает ее электронное строение, т. е. состояния валентных электронов \*). Такая фундаментальная характеристика поверхности, как работа выхода, зависит от распределения плотности валентных электронов в поверхностных слоях твердого тела. Закономерности, которым подчиняются многие поверхностные явления и, в частности, их энергетика и связанная с ней кинетика, в конечном счете определяются природой элементарных актов, лежащих в их основе, а их сущность составляют взаимодействия валентных электронов атомных частиц поверхности. Исследование микроскопических характеристик поверхности, установление взаимосвязи между ними и построение на их основе электронной теории поверхности являются сейчас первоочередной задачей всей физики ПТТ.

Диагностика ПТТ на атомно-молекулярном уровне связана с разработкой целого комплекса новых методов ее исследования, включавшей решение таких проблем, как создание и поддержание сверхвысокого вакуума, изготовление монокристаллических образцов макроскопических размеров, разработку методов очистки их поверхности и развитие самих способов получения микроскопических характеристик ПТТ. Многие из этих задач были решены уже в 60-е годы, что позволило развернуть широкие многоплановые исследования в области физики ПТТ и в свою очередь способствовало рождению и развитию новых методов с новыми возможностями.

Качественные сдвиги произошли и в теоретических исследованиях ПТТ. Развиваемые в настоящее время теоретические представления позволяют моделировать поверхность и различные поверхностные явления со

\*) Напомним, что именно энергетическая структура наружных электронных оболочек атомов и молекул определяет многие их свойства. В твердом теле также большинство объемных физических свойств обусловлены спецификой состояний валентных электронов. Их состояния и претерпевают существенные изменения при объединении атомов и молекул в твердое тело.

степенью точности, допускающей сопоставление получаемых результатов с данными опыта. Это стало реальным также лишь в 60-е годы на базе широкого использования ЭВМ.

Одно из ведущих мест среди спектроскопических методик ПТГ принадлежит сейчас методам электронной спектроскопии (ЭС). Работы, относящиеся к ЭС ПТГ, составляют обширную область физических исследований научного и прикладного характера, которая насчитывает тысячи публикаций. В предлагаемом читателю обзоре лишь кратко рассмотрено общее состояние дел в этой новой и важной для современной физики и техники области. Основное внимание уделено изложению основ методов, их возможностей и кратко затронуты главные стороны экспериментальной техники.

## 2. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Все экспериментальные методы изучения свойств ПТГ основаны на исследовании результатов взаимодействия какого-либо воздействующего агента с поверхностными слоями твердого тела. Анализируются изменения, либо претерпеваемые самим зондом, либо производимые им в поверхностных слоях твердого тела. Воздействующими агентами, как правило, являются потоки частиц или излучения, которые называют первичными. Используются также электрическое и магнитное поля, тепловая энергия тела (фононы) и др. Воздействия зондов на ПТГ часто проявляются в испускании потоков частиц или излучения, называемых вторичными. Их исследование и является предметом изучения многих видов спектроскопии ПТГ. Классифицировать все эти методы можно, таким образом, по двум основным признакам: 1) природа возбуждающего или первичного зонда; 2) природа эмиттируемых вторичных частиц или вторичного излучения<sup>1-3</sup>.

В ЭС вторичными частицами являются электроны<sup>4</sup>. Как показывают опыт и теоретическое рассмотрение, энергетические спектры и угловые распределения электронов, эмиттируемых ПТГ при различных воздействиях, содержат практически всю необходимую информацию о ее основных микроскопических характеристиках — составе, структуре, электронном строении и динамике.

В настоящее время в ЭС находят применение четыре типа зондов: фотонный, электронный, ионный и зонд в виде сильного электрического поля. Появились указания о целесообразности использовать метастабильные атомы инертных газов<sup>5</sup>. В соответствии с природой зондов ЭС ПТГ можно разделить на четыре вида: фотоэлектронную<sup>3, 4, 6-10</sup>, вторично-электронную (более правильно ее было бы называть электрон-электронной)<sup>3, 4, 9, 11-13</sup>, ионно-электронную<sup>14</sup> и полевою<sup>15</sup>. Каждая из них реализуется несколькими методами (рис. 1). Полевая ЭС имеет две разновидности — «упругую» и «неупругую». Фотоэлектронная спектроскопия состоит из рентгеновской, т. е. рентгено-электронной \*), и ультрафиолетовой. Они различаются энергией используемых квантов излучения, хотя применение синхротронного источника излучения и не позволяет провести резкую границу между ними<sup>17</sup>. Ионная ЭС объединяет два метода: ионно-нейтрализационную<sup>18, 19</sup>, которая использует медленные ионы, и ионную оже-спектроскопию<sup>20-22</sup>, когда ПТГ облучают ионами средней или высокой энергии.

Наибольшее число методов включает вторично-электронная спектроскопия (ВЭС)<sup>11</sup>. Это обусловлено тем, что природа первичных и вторичных частиц здесь тождественна и в спектре электронов, эмиттируемых ПТГ,

\*) Более старое название этого метода — электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА)<sup>16</sup>.

имеются как отраженные первичные электроны, так и выбитые из него истинно-вторичные электроны. Носителями информации о свойствах поверхности являются обе группы электронов. Поэтому во ВЭС совмещены оба возможных способа получения информации о поверхности и она включает

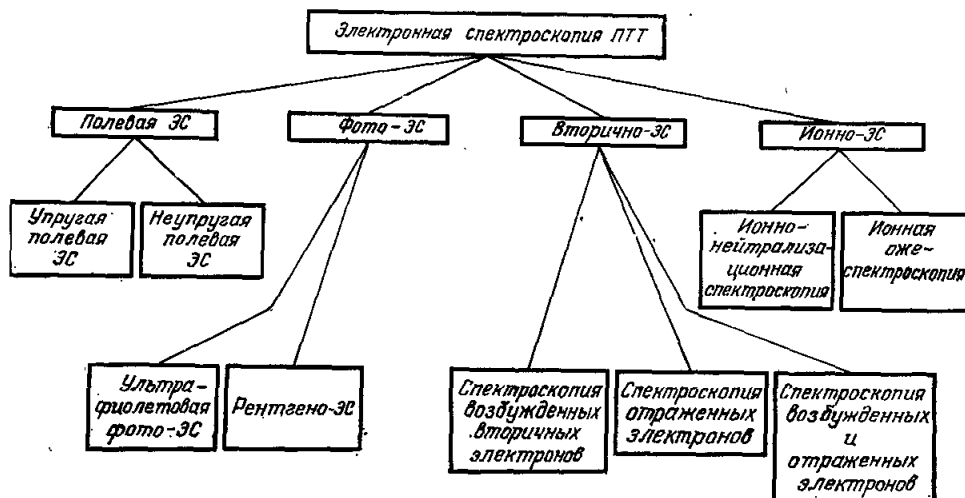


Рис. 1. Классификация методов электронной спектроскопии ПТТ.

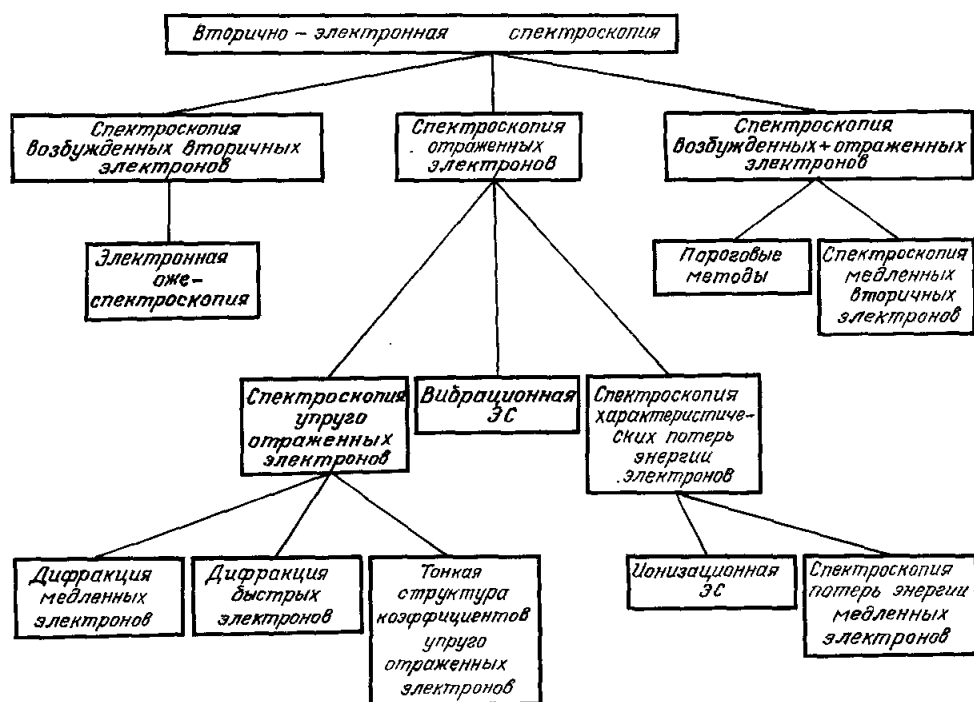


Рис. 2. Классификация методов вторично-электронной спектроскопии ПТТ.

спектроскопию отраженных электронов, возбужденных истинно-вторичных электронов и «смешанную» спектроскопию, когда эти группы исследуют совместно. Классификация методов ВЭС показана на рис. 2. Так как

отражение электронов может быть упругим, квазиупругим и неупругим, существуют три группы методов, использующие эти явления. Процессы упругого рассеяния электронов лежат в основе методов дифракции медленных и быстрых электронов<sup>9, 23, 25</sup>. Имеется метод, исследующий тонкую структуру энергетической зависимости полного коэффициента упругого отражения электронов<sup>13, 26-28</sup>. Он относится к пороговым методам. На использовании квазиупругого отражения электронов основана вибрационная ЭС<sup>4, 9, 30-32</sup>. Исследованием процессов неупругого отражения электронов занимается спектроскопия характеристических потерь энергии<sup>33, 34</sup> и, в частности, ее разновидность — ионизационная ЭС<sup>35-37</sup>. Единственной «чистой» спектроскопией возбужденных электронов является электронная оже-спектроскопия<sup>3, 9, 11, 38-40</sup>. К «смешанным» методам относятся различные варианты пороговых методик<sup>13, 41-43</sup> и спектроскопия медленных вторичных электронов<sup>44-47</sup>.

Исследуя ПТТ методами ЭС, надо иметь в виду, что любое воздействие на исследуемый объект в процессе измерений может его изменять и, если это не учитывать, исказить результаты. Например, электронный пучок может вызывать электронно-стимулированную десорбцию<sup>48, 199</sup>, адсорбцию, диффузию, реакции на поверхности и т. д.<sup>49, 50</sup>. Ионный пучок, выбивая атомы мишени, ее разрушает<sup>51</sup>. Этот эффект, однако, используют и специально для получения данных об изменении элементного состава твердого тела с глубиной<sup>52, 53</sup>.

### 3. ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

При изучении элементного состава ПТТ необходимо выявлять какое-либо присущее атомам свойство, сохраняющееся при переходе их в конденсированное состояние. Такой характеристикой атома, используемой в ЭС ПТТ, является совокупность энергий связи  $E_i$  электронов внутренних оболочек (электронов остова). Она представляет систему дискретных энергетических уровней, однозначно определяемых атомным номером элемента, т. е.  $E_i = f(Z)$ . В отличие от валентных электронов, состояния электронов остова и их энергия связи  $E_i$  при объединении атомов в твердое тело практически не меняются. Наблюдаемые небольшие изменения  $E_i$ , зависящие от электронного состояния атома, а также его окружения, и получившие названия энергетических сдвигов  $\Delta E_i$ , малы по сравнению с  $E_i$  и, как правило, не препятствуют идентификации атомов. Приближенно можно считать, что в твердом теле вся система остоновых уровней атома лишь незначительно сдвинута почти как единое целое относительно уровня вакуума. Природа возникновения сдвигов  $\Delta E_i$  и их значения кратко рассмотрены в гл. 4. Отметим, что атомы водорода и гелия, не имеющие остоновых электронов, таким способом обнаружены быть не могут.

В твердом теле энергия связи остоновых электронов фиксирована относительно уровня Ферми, т. е.  $E_i^{\Phi} = f(Z)$ . Для разных граней монокристаллов одного и того же элемента работа выхода  $e\phi$  неодинакова и энергия связи  $E_i^B$  электронов остова, отсчитанная от уровня вакуума, различна, т. е.

$$E_i^B = E_i^{\Phi}(Z) + e\phi(Z, \{hkl\}) = f(Z, \{hkl\}). \quad (1)$$

Поэтому ее обычно и измеряют от уровня Ферми.

Для нахождения  $E_i^B$  атомов ПТТ возбуждают их остовные электроны. Получение информации основано на исследовании либо непосредственно этих актов возбуждения, либо релаксационных процессов, протекающих в атомах после создания в них вакансии на одном из внутренних уровней.

Для этих целей пригодно несколько методов ЭС: рентгено-электронная спектроскопия (РЭС), три модификации оже-спектроскопии (электронная, рентгеновская и ионная) и ионизационная ЭС. Можно также применять пороговые методы<sup>18</sup>, но они пока используются мало. Всеобщее признание получили РЭС и электронная оже-спектроскопия (ЭОС).

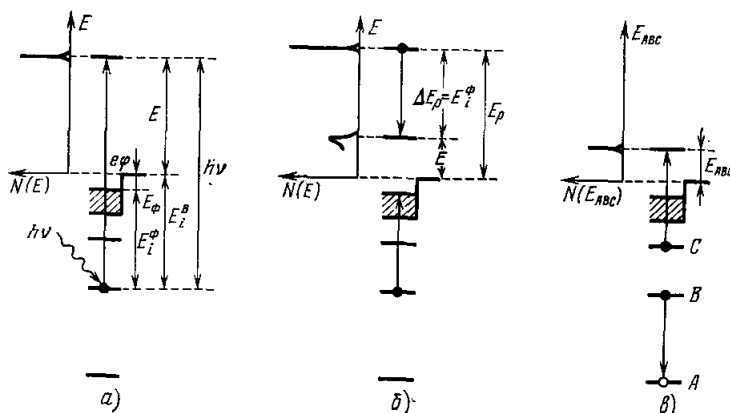


Рис. 3. Энергетические диаграммы методов ЭС.

а) РЭС, б) ионизационная ЭС, в) оже-спектроскопия

Энергетические диаграммы, поясняющие методы ЭС, приведены на рис. 3. Рис. 3, а иллюстрирует метод РЭС, основанный на прямом исследовании актов возбуждения электронов остова. Электрону передается произвольная, но фиксированная порция энергии, равная  $h\nu$ , и измеряется энергия  $E$  фотовозбужденного электрона после выхода его из твердого тела. Из рисунка видно, что  $E$  определяется соотношением

$$E = h\nu - E_i^B = h\nu - E_i^\Phi - e\phi \quad (2)$$

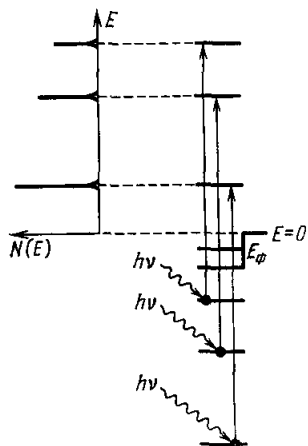


Рис. 4. Энергетический спектр рентгеновских фотоэлектронов в момент возбуждения.

$= E_p - E = E_i^\Phi$ , где  $E_p$  — энергия бомбардирующих электронов. Эти потери принято называть ионизационными, а откуда и метод их исследования — ионизационной ЭС. Легко видеть, что значения  $\Delta E_{\text{пор}}$  фиксированы относительно энергии  $E_p$  первичных электронов, являющейся в этом методе началом отсчета при нахождении  $E_i^\Phi$ .

и, следовательно, позволяет путем сравнения экспериментально найденных значений  $E_i^\Phi$  с табличными<sup>54-56</sup> определить  $Z$  атома, из которого вылетел фотоэлектрон. При фотовозбуждении электронов с разных уровней их спектр образует систему дискретных линий, отражающую энергетическую структуру электронов внутренних оболочек (рис. 4). Многоэлектронные процессы и мультиплетные расщепления линий могут усложнять структуру спектра (см. гл. 5).

Второй способ исследования актов возбуждения остоновых электронов реализован в ионизационной ЭС. Он состоит в определении минимальных пороговых потерь энергии  $\Delta E_{\text{пор}}$ , претерпеваемых электронным зондом при возбуждении электронов остова. Для металлов, например, как показано на рис. 3, б,  $\Delta E_{\text{пор}} =$

Методы ЭС, использующие релаксационные процессы в атомах после генерации вакансий во внутренних оболочках, основаны на измерении тока оже-электронов. Известно, что состояния с дыркой в системе остовных электронов неустойчивы и вакансии быстро заполняется электроном с более высокого уровня. Выделяющаяся энергия либо испускается в виде кванта характеристического излучения  $h\nu$ , либо посредством безызлучательного оже-процесса передается другому электрону твердого тела, называемому оже-электроном, который и испускается<sup>57</sup>. При энергии возбуждения, не превышающей  $\sim 2$  кэВ, преобладает оже-процесс. Схематически он показан на рис. 3, в. Энергия оже-электрона  $E_{AEC}$  непосредственно зависит от энергии связи электронов на трех энергетических уровнях  $A$ ,  $B$  и  $C$ , участвующих в оже-процессе ( $A$  — уровень, на котором создана первичная вакансия,  $B$  — уровень, с которого переходит электрон, заполняя эту вакансию, и  $C$  — уровень, с которого возбуждается оже-электрон). Подобно самим величинам  $E_i$ , энергия оже-электронов также определяется природой атома, в котором была создана вакансия, т. е.  $E_{AEC} = f(E_A, E_B, E_C) = f(Z)$ . Это позволяет по экспериментально найденным значениям энергии оже-электронов путем сравнения их с табличными данными идентифицировать природу атомов. Так же, как и  $E_i$ , величины  $E_{AEC}$  несколько меняются при переходе от атома к твердому телу. Однако эти энергетические сдвиги  $\Delta E_{AEC}$  также, как правило, незначительны. В твердом теле энергия оже-электронов фиксирована относительно уровня Ферми и неодинакова для разных граней монокристаллов, если ее отсчитывать от уровня вакуума. Поэтому ее также принято измерять от уровня Ферми.

По сравнению с фотоэлектронными спектрами, когда ионизации каждого  $i$ -го уровня в нулевом приближении соответствует одна линия, спектры оже-электронов имеют более сложную структуру. Прежде всего, это связано с тем, что при ионизации одного и того же уровня  $A$  оже-процесс может протекать с участием разных уровней  $B$  и  $C$  и, следовательно, сопровождается испусканием оже-электронов разной энергии. Далее, удаление электронов с уровней  $B$  и  $C$  означает появление новых вакансий в атоме, и их заполнение также приводит к эмиссии оже-электронов, но другой энергии. Таким образом, ионизация только одного остовного уровня может сопровождаться испусканием целого каскада электронов. В случае соединений, а также при наличии адсорбированных атомных частиц на поверхности или атомов примесей в объеме твердого тела, при определенных условиях в оже-процессе могут принимать участие электроны, принадлежащие разным атомным системам<sup>58</sup>. Схематически на примере  $MgO$  межатомные оже-переходы показаны на рис. 5. Их энергия зависит уже от комбинации уровней различных атомных систем.

Расчетные значения энергии оже-электронов, а также значения, найденные экспериментально для всех исследованных веществ, приведены, например, в<sup>55, 59-62</sup>.

Для генерации вакансий во внутренних электронных оболочках атомов используют потоки фотонов, электронов и ионов. Таким образом, имеются три разновидности оже-спектроскопии — рентгеновская, электронная и ионная. Последней свойственна селективность — данные ионы могут возбуждать оже-электроны лишь в атомах определенной природы.

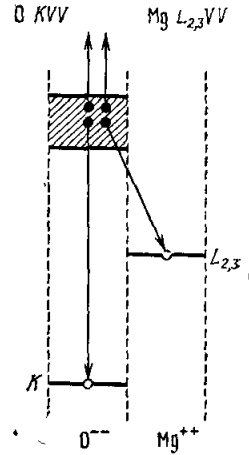


Рис. 5. Энергетическая диаграмма внутренних атомных и межатомных оже-переходов в  $MgO$ .

Причина избирательности кроется в «обменном» механизме генерации вакансий ионным пучком. Механизм, обусловленный непосредственным кулоновским взаимодействием с остовными электронами атома, подобный механизму электрон-электронного возбуждения, реализуется только для самых легких ионов ( $H^+$  и  $He^+$ ). При обменном механизме генерация вакансий происходит в результате взаимодействия электронных оболочек иона и атома мишени. Оно приводит к смещениям в них электронных уровней и при определенных условиях может сопровождаться изоэнергетическим переходом остоного электрона атома в ион, что и порождает вакансию

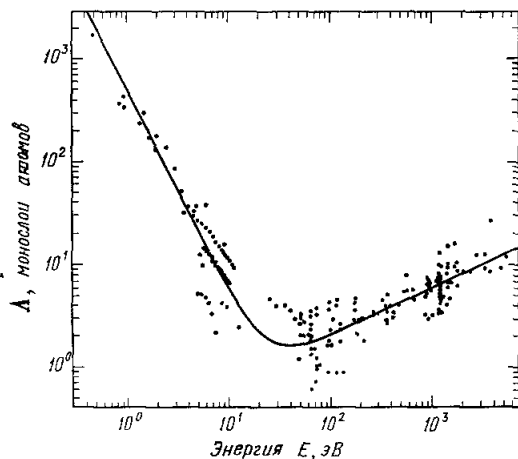


Рис. 6. Зависимость средней длины свободного пробега  $\Lambda$  электрона для неупругого взаимодействия от энергии  $E$ .

в атоме. Общее состояние вопроса и анализ перспектив данного метода содержатся, например, в работах <sup>21</sup>.

Таким образом, информация об элементном составе ПТТ заключена в энергетических спектрах электронов, возбужденных (либо отраженных) в результате определенных однотипных элементарных процессов взаимодействия зонда с остовными электронами атомов ПТТ. Но эти электроны должны еще выйти из твердого тела. При этом они могут претерпеть различные неупругие взаимодействия, что приведет к утрате информации. Ее носителями являются лишь те электроны, которые не испытали неупругого рассеяния. Это может реализоваться только для электронов, которые выходят с глубин, не превышающих средней длины свободного пробега  $\Lambda$  для неупругого рассеяния. Величина  $\Lambda$  примерно и определяет толщину  $d_A$  приповерхностного слоя, анализируемого методами ЭС. Неупругие взаимодействия играют роль своеобразного фильтра, который отсеивает информацию, идущую из объема.

Значения  $\Lambda$  зависят от энергии  $E$  электронов. Сейчас хорошо известно, что для всех веществ зависимость  $\Lambda(E)$  качественно изображается кривой универсального вида, имеющей пологий минимум в области энергий 30—100 эВ. Данные по пробегам электронов проанализированы в работах <sup>63, 64</sup>. Для элементов они показаны на рис. 6 <sup>64</sup>. Видно, что у разных веществ в среднем  $\Lambda$  различаются не более чем в несколько раз. В области минимума кривой для большинства веществ они составляют 1—4 монослоев атомов. Следовательно, если энергия анализируемой группы электронов соответствует этому минимуму, то такой же будет и толщина  $d_A$ . В этих условиях достигается наибольшая чувствительность к поверхности. Такой энергией обладают оже-электроны многих веществ. Используя оже-электроны разной энергии (в тех случаях, когда они имеются), можно варьировать толщину  $d_A$ . Непрерывное изменение глубины зондирования легко реализовать в ионизационной ЭС путем изменения энергии

первичных электронов, что является преимуществом этого метода<sup>36, 37</sup>. В РЭС энергия фотоэлектронов обычно близка к 1 кэВ и  $d_A \approx 5-10$  слоев атомов. Для повышения чувствительности метода именно к поверхностным слоям прибегают к анализу электронов, выходящих под малыми углами  $\vartheta$  к поверхности<sup>65</sup>. В этом случае, как показано на рис. 7, толщина  $d_A$  определяется соотношением  $d_A = \Lambda \cos \vartheta$ . Варьируя угол  $\vartheta$ , можно менять толщину  $d_A$ .

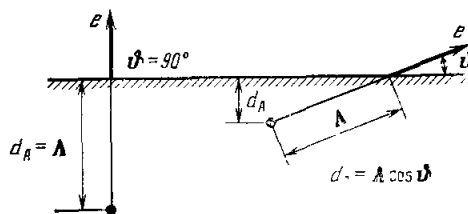


Рис. 7. Схематическое изображение глубины выхода электрона из твердого тела при эмиссии вдоль нормали и при скользящем угле.

Электроны — носители информации, о которых шла речь, в условиях опыта наблюдаются на фоне других электронов, выходящих в основном с больших глубин и главным образом формирующих общий вид энергетического спектра эмиттируемых электронов. Спектр этот непрерывен и в целом отображает статистический результат усреднения взаимодействия большого числа электронов по многим элементарным процессам, включая каскады их размножения. Электроны, выходящие из слоя толщиной  $d_A$ , образуют на этой кривой лишь тонкую структуру, обнаружение и исследование которой и составляет суть методов ЭС. Структура хорошо выражена в рентгеновских фото- и оже-электронных спектрах, где она превышает непрерывный фон, что схематически проиллюстрировано на рис. 8 на примере металла из второго ряда периодической таблицы. В случае электронной и ионной оже-спектроскопии, а также ионизационной ЭС структура существенно слабее и большей частью составляет только

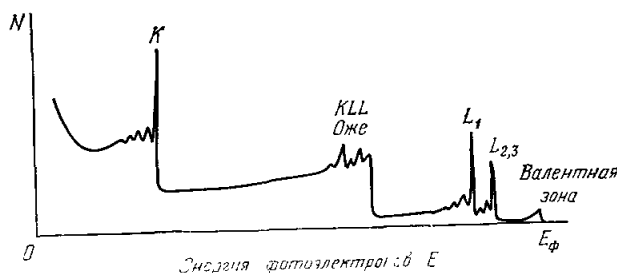


Рис. 8. Энергетический спектр  $N(E)$  рентгеновских фотоэлектронов.

$10^{-1}-10^{-3}$  от непрерывного фона и ее выделение требует специальной техники. Часто это делается с помощью операции дифференцирования спектра \*). Пример энергетического спектра  $N(E)$  вторичных электронов и его производной по энергии для Ag показан на рис. 9<sup>52</sup>.

Чувствительность РЭС и ионизационной ЭС составляет примерно сотые доли монослоя. Для ЭОС она выше и нередко равна тысячным монослоя. При оптимальном выборе пары ион — атом чувствительность ионной оже-спектроскопии может быть еще на порядок выше<sup>21</sup>.

Рассмотренные способы определения элементного состава ПТТ еще не превратились в аналитические методики, и в большинстве случаев

\*) Именно ее осуществление в конце 60-х годов<sup>39</sup> фактически и привело к «рождению» ЭОС как метода исследования элементного состава ПТТ, хотя впервые он был предложен еще в 1954 г.<sup>38</sup>. Развитие РЭС ПТТ главным образом связано с осознанием в начале 70-х годов чувствительности метода именно к ПТТ.

исследования проводятся на качественном или полуквантитативном уровне. Вопросы реализации количественного анализа методами РЭС<sup>66</sup> и ЭОС<sup>67, 68</sup> в настоящее время серьезно обсуждаются и разрабатываются. Наибольшие трудности предстоит преодолеть при создании количественной ЭОС, что связано главным образом с существованием двух источников генерации

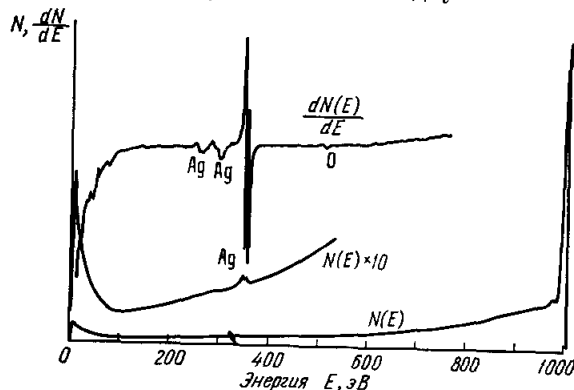


Рис. 9. Энергетический спектр  $N(E)$  вторичных электронов Ag и его производная по энергии<sup>52</sup>.

оже-электронов. Ими являются, во-первых, прямой поток первичных электронов, распространяющийся в глубь твердого тела, и, во-вторых, обратный поток быстрых вторичных электронов, движущийся к поверхности и состоящий преимущественно из неупруго отраженных первичных электронов. Оба потока пронизывают зону выхода оже-электронов и генерируют их. По многим экспериментальным и теоретическим оценкам в разных условиях обратный поток может создавать до  $\sim 50\%$  оже-электронов<sup>69</sup>. Его вклад возрастает с увеличением номера  $Z$  элемента. Приводимая авторами точность оже-анализа однородных твердых тел не превышает десятков процентов. В случае неоднородных по глубине распределений компонентов она может быть существенно ниже. Во всех методах затрудняет анализ шероховатость поверхности<sup>70</sup>.

Дополнительные осложнения возникают при исследовании монокристаллических образцов, что связано с дифракционным рассеянием электронов на периодическом потенциале решетки. Это рассеяние претерпевают как падающие, так и выходящие электроны. Первый тип дифракции, в частности, в методе ЭОС приводит к тому, что количество эмиттируемых оже-электронов оказывается зависящим от ориентации электронного пучка относительно осей кристалла<sup>71-73</sup>. Например, при облучении грани Mo {100} под углом  $45^\circ$  пучком электронов с энергией 1,5 кэВ

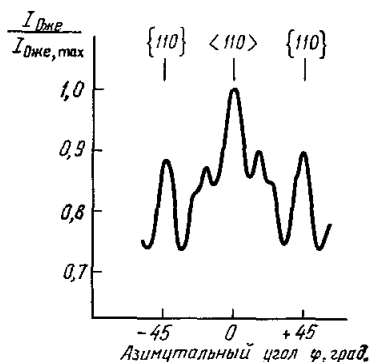


Рис. 10. Зависимость тока оже-электронов из Mo {100} от азимутального угла  $\phi$  падения первичных электронов с энергией 1,5 кэВ (полярный угол  $\theta = 45^\circ$ )<sup>73</sup>.

ток оже-электронов при изменении азимута падения меняется почти в полтора раза (рис. 10)<sup>73</sup>.

Дифракция выходящих из кристалла электронов приводит к анизотропии угловых распределений, что в общем случае следует учитывать во всех видах ЭС. Конкретное проявление эффекта существенно зависит

от угла сбора электронов и их энергии. Угловые распределения оже-электронов изучались, например, в <sup>74-77</sup>. В качестве их иллюстрации на рис. 11 приведены данные для Cu {100} <sup>74</sup> и Ni {100} <sup>75</sup>.

Рассмотренные методы дают информацию об элементном составе ПТТ, усредненную по площади, как правило, равной сечению Ф-зонда. Так как

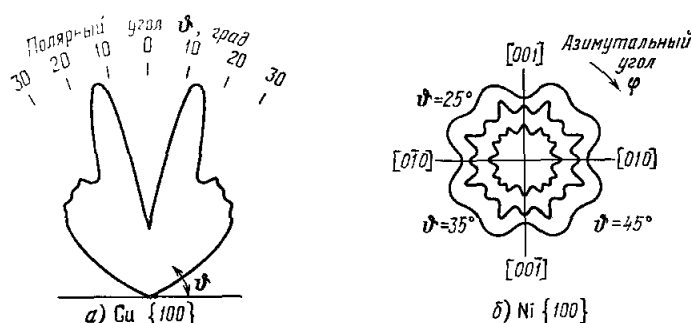


Рис. 11. Угловые распределения оже-электронов.

а) Cu {100}, зависимость от полярного угла  $\theta$  <sup>74</sup>; б) Ni {100} зависимости от азимутального угла  $\varphi$  при разных  $\theta$  <sup>75</sup>.

наименьшими  $\Phi$  обладают электронные пучки, наибольшее локальное разрешение получено методом ЭОС; оно составляет ~десятки нанометров. Казалось бы, его можно существенно повысить, уменьшив сечение  $\Phi$ . В стандартных условиях это, однако, не реализуется из-за процессов рассеяния электронов в твердом теле: выходящие электроны оказываются

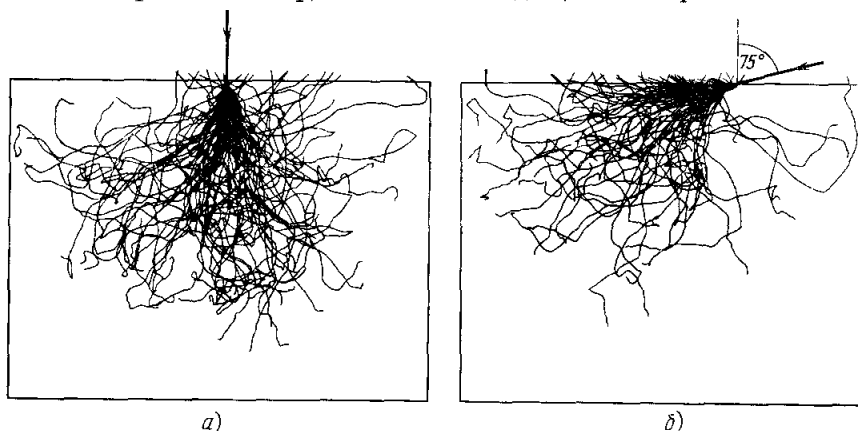


Рис. 12. Схематическое изображение картины проникновения электронов с энергией 20 кэВ в Al <sup>77</sup>.

а) Нормальное падение, б) наклонное падение.

«размытыми» по большей площади, чем сечение пучка. В качестве иллюстрации на рис. 12 дано рассчитанное методом Монте-Карло изображение картины проникновения электронов с энергией 20 кэВ в Al при нормальном и наклонном падении пучка с исчезающе малым поперечным сечением <sup>77</sup>. Видно, что размытие эмиттирующей площади определяется глубиной проникновения  $d$  электронов. Соответственно «разбухает», хотя и в меньшей степени, участок поверхности, испускающий оже-электроны. Эффект несуществен, если  $d \ll \Phi$ . Для его ослабления при  $d \gg \Phi$  целесообразно работать при энергии электронов пучка, близкой к порогу генерации оже-электронов, что, однако, влечет за собой потерю в чувствительности оже-анализа.

Для исследования распределения элементного состава по поверхности используется вариант ЭОС со сканирующим лучом<sup>78, 79</sup>. Влияние рассеяния электронов в этом случае и выбор оптимальных условий рассмотрены, например, в<sup>80</sup>. Достигнутое в таком режиме пространственное разрешение ниже, чем при локальном анализе, и составляет ~микронметры.

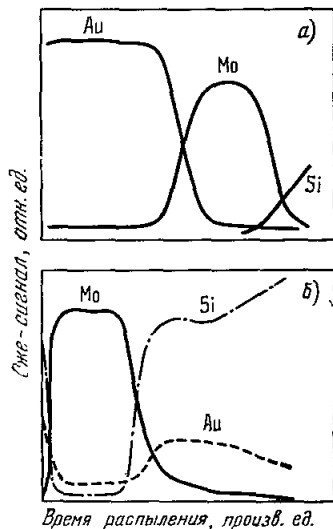


Рис. 13. Профили по глубине содержания Au, Mo и Si для системы Au | Mo | Si<sup>84</sup>. а) После напыления, б) после прогрева системы.

венно после напыления Mo и Au на Si и после ее прогрева при 450° С в течение 30 мин<sup>84</sup>.

Рассмотренные методы ЭС основаны на непосредственном выделении определенных однотипных элементарных процессов взаимодействия зондов с основными электронами ПТТ. Пороговыми методами также предлагается изучать эти элементарные процессы, однако не непосредственно, а путем исследования влияния их на разные характеристики явления вторичной электронной эмиссии. Суть пороговых методов состоит в том, что с возрастанием энергии  $E_p$  первичных электронов при  $E_p = E_1$  в игру вступает новый элементарный процесс — ионизация  $i$ -го уровня и это приводит, как показывает опыт, к появлению немонотонности при данном значении  $E_p$  на любой интегральной или дифференциальной характеристике явления. Предлагается использовать зависимость от  $E_p$  полного коэффициента вторичной электронной эмиссии<sup>41</sup> и коэффициента упругого отражения электронов<sup>26</sup>.

#### 4. СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА И ЕЕ ДИНАМИКА

Для получения информации о структуре ПТТ и ее динамических характеристиках используют одни и те же методы. Они основаны на исследовании явлений, чувствительных к пространственному расположению атомов в поверхностных слоях твердого тела, — дифракции электронов и возбуждения электронами тепловых колебаний ПТТ. Отсев информации, идущей из объема, так же как и в других спектроскопических методах ПТТ, происходит за счет процессов неупругого рассеяния выходящих электронов.

Основным дифракционным методом структурного анализа ПТТ является метод дифракции медленных электронов (ДМЭ). Хотя он имеет более чем 50-летнюю историю<sup>86</sup>, использование его для изучения ПТТ началось примерно с 60-х годов. Его физические основы, возможности и богатый, полученный с его помощью экспериментальный материал многократно освещались в обзорной литературе<sup>9, 23, 24, 86</sup>; имеются монографии по ДМЭ<sup>25, 87</sup>, и здесь этих вопросов мы касаться почти не будем. Отметим лишь, что методом ДМЭ исследуют угловые распределения электронов с энергией от  $\sim 10$  до  $\sim 500$  эВ, упруго рассеянных монокристаллом при падении на его поверхность почти параксиального пучка электронов. Получаемые угловые распределения — дифракционные картины — определяются симметрией и периодами элементарных двумерных решеток поверхностных слоев твердого тела и являются источниками этой информации. Исследования зависимостей интенсивности отдельных максимумов рассеяния (дифракционных пучков) от энергии падающих электронов позволяют в принципе путем сопоставления этих зависимостей с результатами теоретических расчетов находить конкретные расположения атомов в двумерных поверхностных элементарных ячейках, их взаимную ориентацию, а также расстояния между ними, т. е. полный комплекс данных о структуре ПТТ. Необходимые здесь расчеты сложны, требуют больших затрат машинного времени, что и лимитирует пока применение этого метода, ограничивая его исследования относительно простыми системами.

Тепловые колебания атомов нарушают строгую периодичность расположения их в поверхностных слоях твердого тела, и это приводит к уменьшению интенсивности дифракционных пучков и к появлению между ними непрерывного фона квазиупруго рассеянных электронов. Исследования влияния температуры на интенсивности дифракционных пучков позволяют оценить среднеквадратичные отклонения атомов ПТТ при тепловых колебаниях. Сравнение с данными для объема и выявляет специфику динамики именно ПТТ.

В результате проведения многочисленных исследований методом ДМЭ установлено, что структура и динамика поверхности, как правило, не тождественны объемным, а степень этого несоответствия может быть весьма различной. В простейшем случае изменение структуры ПТТ выражается в уменьшении или увеличении расстояния между верхним слоем атомов и последующим по сравнению с межплоскостным расстоянием в объеме (релаксация поверхности). В более общем случае меняется и взаимное расположение атомов в этом верхнем слое, что приводит к изменению периодов элементарной ячейки двумерной решетки и к понижению ее симметрии, т. е. происходит реконструкция поверхности. Физические основы этих явлений проанализированы, например, в<sup>88</sup>. В 1,5—2 раза возрастают среднеквадратичные амплитуды тепловых колебаний атомов верхнего слоя. С ростом глубины залегания слоя они уменьшаются и различия исчезают.

Для многих адсорбционных систем изучены структура субмонослойных пленок адсорбата и фазовые переходы в них<sup>89</sup>. Относительно новым является использование ДМЭ для изучения разного рода несовершенств ПТТ<sup>90</sup>.

Значительно реже, чем метод ДМЭ, для анализа структуры ПТТ используется дифракция быстрых электронов (ДБЭ) при скользящем падении пучка. Применение ДБЭ целесообразно в исследованиях, посвященных изучению процессов роста трехмерных зародышей новой фазы при нанесении адсорбата на чужеродную подложку. Этот, то и уже достаточно «старый» метод известен<sup>23</sup>, и мы на нем останавливаться не будем.

Недавно в<sup>29</sup> описан новый, относительно простой метод структурного анализа ПТТ, не требующий исследования угловых распределений упруго

отраженных электронов, а базирующийся лишь на измерении тонкой структуры энергетической зависимости полного коэффициента упругого отражения медленных электронов при разных углах их падения на кристалл. За структуру ответственны квазистационарные состояния электронов выше уровня вакуума — поверхностные резонансы, локализованные вблизи поверхности и возникающие в области порогов появления новых дифракционных пучков. Анализ этой структуры, как показано в <sup>29</sup>, позволяет получить данные о двумерной периодичности поверхности.

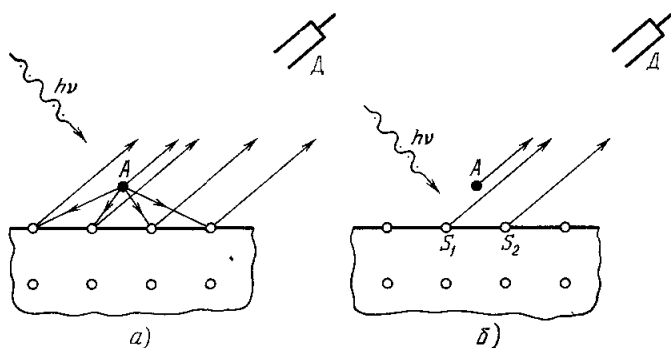


Рис. 14. Схематическое изображение дифракции фотоэлектронов при выходе из твердого тела.

$A$  — адатом,  $S_1$  и  $S_2$  — ближайшие к нему атомы подложки. а) Роль конечных состояний, б) роль начальных состояний.

В последние годы также предложены и разрабатываются новые дифракционные методы структурного анализа ПТТ, основанные на использовании дифракции фото-<sup>91-99</sup>, оже-<sup>100</sup> и вторичных электронов<sup>13, 28, 42, 101</sup>. Они нацелены преимущественно на исследование посадочных мест адсорбированных атомных частиц. Главная их особенность состоит в том, что источники дифрагирующих электронов находятся не вне твердого тела, а локализованы в его поверхностных слоях и испускают расходящиеся, в общем случае анизотропно распределенные в пространстве потоки электронов. Анализируются два типа дифракционных процессов, которые схематически проиллюстрированы на рис. 14 на примере ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии. Дифракция первого типа связана с начальными состояниями возбуждаемых электронов и отражает результат интерференции электронных волн, эмиттируемых непосредственно в вакуум (рис. 14, б)<sup>91</sup>. Дифракция второго типа связана с конечными состояниями и возникает вследствие рассеяния уже возбужденных электронов в поверхностных слоях твердого тела (рис. 14, а)<sup>92</sup>. Оба типа дифракционных процессов приводят к анизотропии угловых распределений электронов, выходящих из твердого тела без потерь энергии. Эти распределения и содержат информацию о структуре ПТТ и являются предметом исследований. В общем случае дифракция обоих типов проявляется одновременно и ситуация здесь еще сложнее, чем в методе ДМЭ. Анализ и поиск возможностей реализации различных экспериментов показывают, однако, что при определенных условиях достаточно корректные результаты могут быть получены и при использовании более упрощенных моделей. К настоящему времени уже разработано несколько модификаций таких методик. В частности, при применении методов фотоэлектронной спектроскопии для исключения дифракционных эффектов, связанных с начальными состояниями, предлагается изучать угловые распределения фотоэлектронов, возбуждаемых с основных уровней<sup>92</sup>. Для определения посадочных мест адсорбата этим

методом, как показано в <sup>99</sup>, можно, например, исследовать азимутальные угловые распределения рентгеновских фотоэлектронов, выходящих под скользящими углами к поверхности. При этом для интерпретации результатов удовлетворительным оказывается модель однократного рассеяния электронов на ближайших соседях в борновском приближении. Именно таким способом в <sup>99</sup> были определены посадочные места кислорода на  $\text{Cu } \{100\}$ , которые показаны на рис. 15.

Интерпретация угловых распределений фотоэлектронов усложняется при использовании синхротронного источника излучения с энергией  $h\nu$  фотонов, равной десяткам электронвольт, когда энергия возбуждаемых электронов оказывается существенно меньшей и необходим учет многократного рассеяния. Это требует привлечения аппарата, уже развитого в методе ДМЭ, и также позволяет, как показано на ряде примеров, получать структурные данные об адсорбате, исходя из анализа полярных и азимутальных угловых распределений фотоэлектронов <sup>94, 95</sup>. Такой же подход реализуется и в исследовании оже-электронов соответствующей энергии <sup>100</sup>.

Другой, намечившийся сейчас путь использования дифракционных эффектов, связанных с конечными состояниями, состоит в изучении зависимости сечения фотопоглощения от энергии  $h\nu$  за краем поглощения в области энергий 100—300 эВ <sup>94, 96, 97 \*</sup>). Появление этой методики связано с применением синхротронного источника излучения,

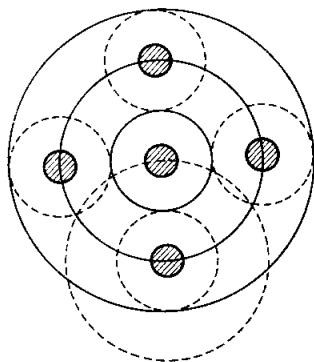


Рис. 16. Схематическое изображение электронных волн, испущенных данным атомом (сплошные кривые) и рассеянных ближайшими к нему атомами (штриховые кривые).

позволяющего получать потоки фотонов с непрерывно изменяющейся энергией <sup>17</sup>. Сущность данного способа состоит в том, что фотовозбужденные остовные электроны, рассеянные на ближайших соседях, «отбрасываются» назад в эмиттирующий их атом. Эти рассеянные волны интерферируют с волнами, испускаемыми атомом (рис. 16) <sup>96</sup>. Результат интерференции зависит от пространственного расположения атомов, окружающих данный атом, и от энергии электронов, которая связана с энергией  $h\nu$ . Поэтому его можно представить в виде зависимости сечения фотопоглощения от  $h\nu$ , исследуя которую и можно получить информацию о структуре поверхности. Как показано, например, в <sup>94</sup>, такого рода зависимости, если фототок исследовать в узком телесном угле нормально в поверхности, очень чувствительны к расстоянию адсорбат — подложка и позволяют определить его с большей точностью, чем методом ДМЭ.

Зависимость сечения фотопоглощения от  $h\nu$  можно также изучать и путем измерения тока оже-электронов, испускаемых при ионизации данного остовного уровня <sup>98</sup>. Дифракционный эффект, возникающий при фотовоз-

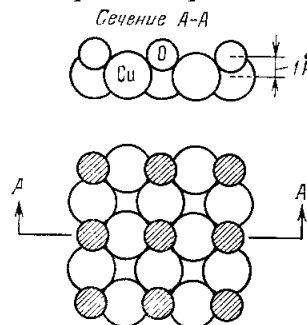


Рис. 15. Атомное строение грани  $\text{Cu } \{100\}$  и адсорбированного на ней кислорода, дающего структуру с  $(2 \times 2)$  <sup>99</sup>.

\*) Этот способ является развитием и приложением к изучению ПТТ метода рентгеновской абсорбционной спектроскопии — метода EXAFS, используемого для структурного анализа объема <sup>96</sup>. Эту модификацию метода называют SEXAFS.

буждении остовных электронов, проявляется и при их электронном возбуждении, что также предлагается использовать для структурного анализа<sup>13, 42, 101</sup>.

Главное достоинство новых дифракционных методов состоит в том, что наблюдаемые эффекты связаны с отдельными эмиссионными центрами — атомами или молекулами и обусловлены интерференционным взаимодействием электронных волн, рассеиваемых главным образом на ближайших соседях. Поэтому этими методами можно изучать посадочные места адсорбата для малых покрытий, т. е. фактически для одиночных адчастиц, и для неупорядоченных покрытий. Эти возможности выходят за пределы метода ДМЭ. Взаимную интерференцию электронных волн, испускаемых разными эмиттирующими центрами, следует дополнительно учитывать в случае упорядоченных покрытий, что важно при исследовании их электронного строения (см. гл. 5). В некоторых случаях наличие дальнего порядка играет даже отрицательную роль в структурном анализе и затрудняет исследования<sup>13</sup>.

Вибрационная ЭС, называемая также низкоэнергетической спектроскопией потерь энергии электронов с высоким разрешением, развилась в самые последние годы<sup>102–108</sup>, хотя была предложена еще в 1967 г.<sup>38</sup>. Метод состоит в исследовании энергетических спектров электронов, квазиупруго отраженных от ПТТ и испытавших малые характеристические потери энергии порядка десятков или сотен мэВ на возбуждение тепловых колебаний, как правило, адсорбированных частиц. Процессы возбуждения тепловых колебаний чистых поверхностей пока исследуются мало. Для эффективного возбуждения колебаний необходимы медленные электроны с энергией, равной единицам электрон-вольт.

Существуют два механизма возбуждения электронами тепловых колебательных мод адсорбированных частиц — дальнодействующий<sup>31, 107</sup> и короткодействующий (или ударный)<sup>104</sup>. В первом случае электроны возбуждают колебательные степени свободы адчастиц, соответствующие колебаниям диполей только перпендикулярно поверхности. За их возбуждение ответственно взаимодействие дальнодействующего поля диполя с электрическим полем, приближающегося к поверхности электрона и его изображения. Так как это поле перпендикулярно поверхности, оно и взаимодействует с нормальными составляющими диполей. При таких возбуждениях падающий на ПТТ электрон практически не меняет направления своего движения и претерпевает только малую потерю энергии. Поэтому для того, чтобы отразиться от твердого тела, ему необходимо испытать еще и упругое рассеяние. В результате такие электроны сосредоточены в дифракционных пучках, а их спектр потерь отражает только нормальные к поверхности колебательные моды адсорбированных частиц.

В основе ударного механизма лежит короткодействующее взаимодействие подлетающего к ПТТ электрона непосредственно с остовом адсорбированной частицы, подобно тому, как это происходит при возбуждении фононов электроном, движущимся в твердом теле. В этом случае электрон может возбуждать все колебательные степени свободы адсорбированной частицы и наряду с потерей энергии претерпевать и рассеяние на большие углы. В результате эти электроны распределены в пределах всей полусферы отражения. Вероятность такого квазиупругого рассеяния возрастает, если энергия электрона соответствует поверхностному резонансу, так как в этих условиях увеличивается «время жизни» электрона вблизи поверхности. Поэтому данный механизм иногда называют еще и резонансным рассеянием. Он был обнаружен в 1978 г. в связи с разработкой варианта метода с угловым разрешением<sup>104</sup> и существенно усовершенствовал методику. Наблюдение лишь колебательных мод, нормальных к поверхности,

ограничивало возможности метода, часто не допуская однозначной интерпретации данных.

Полный спектр колебательных мод адсорбированной частицы определяется, во-первых, ее строением и, следовательно, связан с числом атомов, из которых она состоит, и, во-вторых, группой точечной симметрии ее посадочного места. Поэтому в принципе он содержит данные об обоих факторах. При адсорбции молекул оказывается возможным определить, является она молекулярной или диссоциативной, и найти посадочные места адчастиц. Если адсорбатом являются молекулы сложного состава с большим числом колебательных степеней свободы, то существенную помощь в расшифровке спектра и выяснению характера адсорбции оказывает сопоставление получаемых спектров со спектрами этих молекул, но в газовой фазе.

К настоящему времени методом вибрационной ЭС изучено уже большое число адсорбционных систем, в частности адсорбция на металлах молекул простых газов и паров многих органических соединений; интенсивно исследуются каталитические реакции на поверхности <sup>32</sup>, 102–104. В качестве примера на рис. 17 показаны вибрационные спектры адсорбированных на W {100} молекул CO при разных временах экспозиции кристалла в CO <sup>103</sup>. Показано, что при малых покрытиях, когда на поверхности присутствует только  $\beta$ -фаза CO, в спектре имеются только два пика потерь (68 и 78 мэВ). Их происхождение авторы связывают с хемосорбированными на W в результате диссоциативной адсорбции CO атомами C и O, локализованными «в ямках» между четырьмя атомами W. Когда на поверхности имеется, кроме того, и  $\alpha$ -фаза CO, в спектре появляются две новые потери (45 и 258 мэВ). Их авторы отождествляют с колебательными модами молекул CO, «сидящих» над атомами вольфрама.

В значительно меньшей степени вибрационная ЭС использовалась для исследования чистой ПТТ, т. е. для получения спектров поверхностных фононов \*). Наиболее эффективно медленные электроны взаимодействуют с оптическими фононами, что и было показано в первых же работах, в частности, на примере ZnO <sup>31</sup>. В последнее время при исследовании ступенчатой поверхности Pt {111}, т. е. вицинальной грани, было обнаружено, что ей свойственны дополнительные по сравнению с гладкой поверхностью колебательные моды <sup>105</sup>. Согласно <sup>106</sup> они локализованы в области ступенек и возникают из-за релаксации атомов в этих местах.

Таким образом, метод вибрационной ЭС обладает богатыми возможностями, особенно при исследовании адсорбционных явлений, и, несомненно, за ним большое будущее.

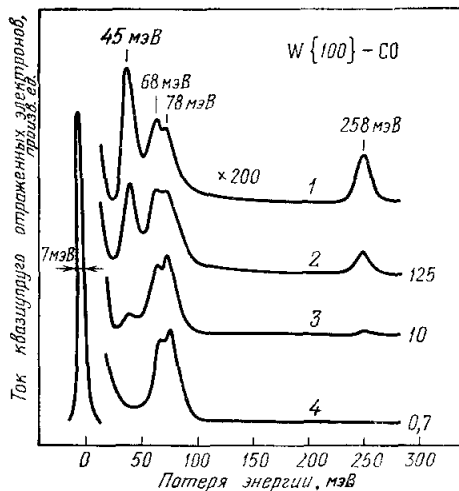


Рис. 17. Энергетические спектры квазиупруго рассеянных электронов с энергией 5 эВ от системы W {100}/CO для разных экспозиций.

Лонгмюры: 1 — 0,7; 2 — 10; 3 — 125; 4 — равновесное давление  $p_{CO} \sim 10^{-7}$  Па <sup>103</sup>.

\*) Представления о поверхностных фононах можно использовать и при анализе колебаний упорядоченных суб- и монослойных пленок на подложках, когда существенны латеральные взаимодействия между адчастицами <sup>108</sup>.

## 5. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Несколько условно методы исследования электронного строения ПТТ делятся на «прямые» и «косвенные». Прямыми называют методы, которыми получают энергетические спектры эмиттируемых в вакуум валентных электронов или отраженных электронов, потерявших энергию при их возбуждении. Косвенными методами, на которых мы сначала и остановимся, изучают влияние электронного строения атомов и их электронного окружения на энергию связи  $E_1$  остовных электронов или энергию  $E_{ABC}$  оже-электронов. Его можно обнаружить, измеряя энергетические сдвиги  $\Delta E_1$  или  $\Delta E_{ABC}$  при испускании электронов из атомов одинаковой природы, но находящихся в разных состояниях. Предлагается также изучать влияние этих состояний на структуру так называемых линий-спутников (см. ниже). Косвенные методы позволяют обнаружить и зафиксировать различие в электронных состояниях атомов, однако, как правило, они не отвечают на вопрос, что это за состояния. Для обозначения такого рода информации в зарубежной литературе используют термин «отпечатки пальцев» (fingerprint). В настоящее время в связи с интенсивным развитием теоретических основ ЭС возможности косвенных методов расширяются.

Коснемся кратко природы сдвигов  $\Delta E_1$ . До последнего времени рассматривались две причины их появления — химический сдвиг  $\Delta E_{1 \text{ хим}}$  и релаксационный сдвиг  $\Delta E_{1 \text{ рел}}$ , т. е.  $\Delta E_1 = \Delta E_{1 \text{ хим}} + \Delta E_{1 \text{ рел}}$ <sup>109-116</sup>.

Химический сдвиг — это смещение начального уровня остовного электрона в атоме при изменении его электронного состояния, т. е. при каком-либо перераспределении пространственной локализации валентных электронов. Оно приводит к изменению экранирующего действия валентных электронов на остовные электроны, что и сопровождается изменением энергии связи  $E_1$  последних, т. е. химическим сдвигом. В частности, возрастание эффективного заряда атома уменьшает энергию связи остовных электронов, а его убывание, наоборот, ее увеличивает. Представление о химическом сдвиге было введено еще при исследовании электронной структуры молекул<sup>16</sup>. Согласно<sup>111</sup> сдвиг остовного уровня наблюдается и при одном лишь изменении электронной конфигурации атома. Авторы<sup>111</sup> выделили эту составляющую и назвали ее конфигурационным сдвигом  $\Delta E_{1 \text{ кон}}$ , предположив, таким образом, что  $\Delta E_1$  состоит из трех членов.

В отличие от химического, релаксационный сдвиг связан с изменениями не начальных, а конечных состояний системы атома, а также электронов, окружающих данный атом при удалении одного из его остовных электронов. Понятие о релаксационном сдвиге появилось еще при рассмотрении энергии связи  $E_1$  электронов в изолированном атоме. Согласно теореме Кушменса<sup>112</sup>, энергия  $E_1$  равна взятой с обратным знаком энергии  $\varepsilon_1$  электрона, вычисленной для атома в одноэлектронном приближении:  $E_1 = -\varepsilon_1$ . Это равенство предполагает неизменными, «замороженными» состояния электронов атомной системы при удалении из нее данного электрона. Но при удалении его из  $N$ -электронного атома остающаяся система  $(N - 1)$  электронов в действительности оказывается неравновесной. В ней происходят релаксационные перестройки, переводящие ее в состояние с более низкой энергией и, следовательно, сопровождаемые выделением избыточной энергии. Она уносится удалением из атома электроном<sup>\*</sup>) и проявляется как уменьшение на  $\Delta E_{1 \text{ рел}}$  его энергии связи по сравнению с величиной  $-\varepsilon_1$ . Таким образом, релаксационный сдвиг является следствием многоэлектронности атомной системы. Более строго энергия связи электрона определяется соотношением  $E_1 = E(N) -$

\*) О более сложных актах фотовозбуждения см. ниже.

—  $E(N-1)$ , где  $E(N)$  и  $E(N-1)$  — энергии атомной системы с  $N$  и  $N-1$  электронами <sup>110</sup>.

В твердом теле появляется дополнительный тип релаксационных процессов — межатомная релаксация <sup>109, 110</sup>. В металлах она проявляется в виде экранирования избыточного положительного заряда ионизованного атома валентными электронами атомов, окружающих данный атом, и играет здесь доминирующую роль. Предложены два механизма экранирования дырки <sup>56, 62, 109–111, 113, 114</sup> (см. ниже). В диэлектриках межатомная релаксация заключается в поляризации <sup>115</sup>. Пример вычисления сдвигов  $\Delta E_i$  и составляющих при формировании металлов из изолированных атомов дан на рис. 18 <sup>111</sup>. Здесь же приведены экспериментально найденные сдвиги. При

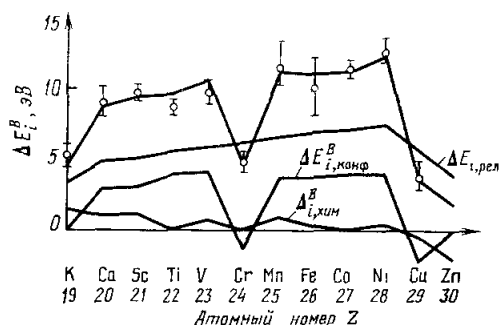


Рис. 18. Энергетические сдвиги  $\Delta E_i$  и составляющие для металлов 4-го периода периодической таблицы (сплошные кривые).

Кружки — экспериментальные данные <sup>111</sup>.

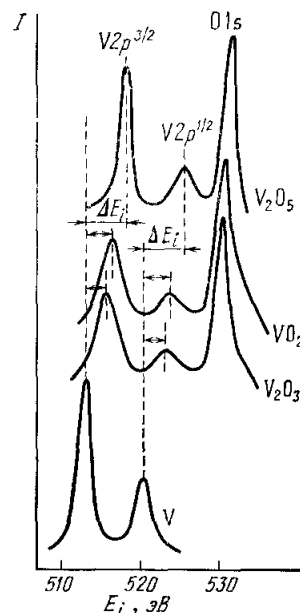


Рис. 19. Сектры рентгеновских фотоэлектронов, возбужденных с 2p-уровня V и с 1s-уровня O для ванадия и его оксидов <sup>116</sup>.

их определении энергия связи электронов в твердом теле должна измеряться от уровня вакуума. Видно, что согласие между теорией и экспериментом удовлетворительное. Сдвиги наблюдаются и при сопоставлении между собой энергий связи основных электронов, входящих в состав разных твердых тел. Например, показано, что переход от металла к оксиду приводит к появлению сдвига  $\Delta E_i$  у основных электронов металла и к его систематическому росту по мере увеличения содержания кислорода в окисле. На рис. 19 приведены такие данные для ванадия и его оксидов, полученные при возбуждении рентгеновских фотоэлектронов с 2p-уровня V, а также с 1s-уровня O <sup>116</sup>.

Для физики ПТТ представляет интерес исследовать различия в  $E_i$  основных электронов атомов, принадлежащих объему и поверхности. Хотя такие попытки предпринимались давно <sup>117</sup>, лишь в самые последние годы в связи с развитием РЭС с угловым разрешением эти сдвиги удалось действительно обнаружить. В частности, показано, что энергия связи 4f-электронов поверхностных атомов золота на 0,4 эВ меньше, чем в объеме <sup>118</sup>.

Исследованием сдвигов широко пользуются при изучении адсорбционных явлений <sup>8, 117, 119–121</sup>. Как показано во многих работах,  $\Delta E_i$  является надежной эмпирической характеристикой электронного состояния адатома и его окружения. Найдена корреляция между сдвигами  $\Delta E_i$  и энергией активации десорбции  $E_{\text{дес}}$  адчастиц <sup>120</sup>. При сосуществовании

на ПТГ адатомов одного элемента, но в разных адсорбционных состояниях, в его фотоэлектронных спектрах наблюдается несколько сдвинутых линий.

В последние годы большое внимание в теоретических работах уделяется вопросу о релаксационных сдвигах остовных электронов в адчастицах, адсорбированных на металлах. Так же, как и в случае чистых металлов обсуждаются два механизма экранирования дырки. Согласно первому дырка экранируется наводимым в металле отрицательным зарядом сил зеркального изображения, для описания которых используются представ-

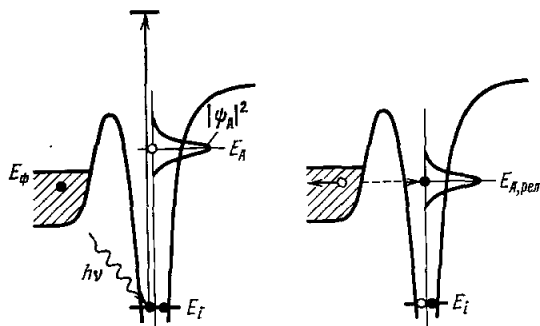


Рис. 20. Схематическое изображение экранирования дырок в адчастице.

ления о суперпозиции поверхностных плазмонов <sup>114, 122</sup>. При втором механизме металл является лишь поставщиком экранированного заряда, который локализуется на адчастице <sup>123</sup>. Появление дырки в адчастице смещает связанные с ней электронные энергетические уровни. При этом первая свободная орбиталь  $E_A$  адчастицы может оказаться ниже уровня Ферми  $E_F$  металла, что и приводит к заполнению ее электроном проводимости металла, а следовательно, к экранированию дырки (рис. 20). В общем случае, как показано в <sup>124, 125</sup>, оба механизма сосуществуют и вклад каждого зависит от характера связи адчастицы с подложкой. При физадсорбции, когда электронный обмен между адчастицей и металлом затруднен, определяющую роль играют силы зеркального изображения. В случае хемосорбции преобладает заполнение свободной орбитали адчастицы. Наличие двух механизмов экранирования дырки может усложнить форму линий фотоэлектронного спектра и, в частности, приводить к их мультиплетности <sup>125, 126</sup>. Этот эффект нельзя смешивать с наличием в спектре нескольких линий, вызванных сосуществованием на поверхности атомов одного и того же элемента, но находящихся в разных состояниях.

Многочастичные эффекты при фотовозбуждении остовных электронов проявляются также в дополнительных возбуждениях, вызванных взаимодействием дырки с системой окружающих ее валентных электронов. Так, в металлах могут возбуждаться электроны проводимости с непрерывным спектром, что приводит к появлению асимметрии формы линии с более медленным спадом фототока с ее низкоэнергетической стороны. Этот эффект обнаружен как для твердого тела <sup>127</sup>, так и для адсорбированных на его поверхности атомных частиц <sup>128</sup>. Электронные возбуждения могут иметь и характеристическую энергию, как, например, при генерации плазмонов твердого тела, при межзонных переходах валентных электронов или при возбуждении электронов в адчастице <sup>128-130</sup>. Все эти процессы сопровождаются появлением в спектре дополнительных линий — «intrinsic»-спутников, расположенных на определенных расстояниях от основных линий. Их структура также является источником информации об электронном строении адчастицы <sup>130, 131</sup>.

Дополнительные линии в спектре возникают также, если фотовозбужденные электроны, выходя из твердого тела, испытывают характеристические потери энергии, — это «extrinsic»-спутники. Так как природа возбуждений в обоих случаях может быть тождественной, разделение

спутников требует специального анализа, что сделано, например, в работах <sup>129</sup>.

Нахождение сдвигов и спутников, как правило, производится методом РЭС. Казалось бы, для этой цели идеально подходит метод ионизационной ЭС, так как определяемые им ионизационные потери энергии равны  $E_1^F$  и не требуют знания работы выхода образца \*). Однако форма линии этих пороговых потерь энергии с низкоэнергетической стороны зависит от распределения плотности свободных электронных состояний вблизи их границы, т. е. в металлах — вблизи уровня Ферми, а в полупроводниках и диэлектриках — вблизи дна зоны проводимости. Поэтому, если одновременно с изменением состояния атома меняется структура разрешенных состояний около этой границы, изменится форма ионизационной потери, что может исказить измеряемый сдвиг  $\Delta E_1$ . Это обстоятельство, по-видимому, не очень существенно, если требуется только различить какие-то состояния. Иллюстрацией метода является приведенный на рис. 21 спектр ионизационных потерь энергии электронов в частично окисленном кремнии <sup>36</sup>. Четко видны три разные линии потерь энергии, с которыми авторы связывают три различных состояния атомов кремния в чистом Si, SiO и SiO<sub>2</sub>.

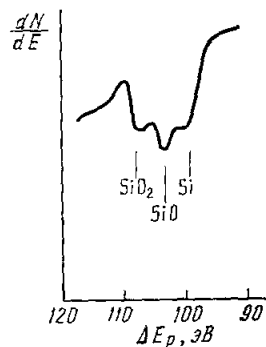


Рис. 21. Спектр ионизационных потерь энергии электронов в частично окисленном кремнии <sup>36</sup>.

Зависимость формы линии пороговых потерь от структуры плотности свободных электронных состояний вблизи границы, затрудняющая измерение сдвигов, позволяет исследовать саму эту структуру. В такой модификации ионизационная ЭС неоднократно применялась для изучения структуры свободных состояний в полупроводниках вблизи дна зоны проводимости, а также свободных поверхностных электронных состояний выше уровня Ферми <sup>132</sup>.

Энергетические сдвиги, как уже отмечалось, наблюдаются и для оже-электронов, где они обычно выражены сильнее и имеют более сложную природу. Большие сдвиги  $\Delta E_{\text{АВС}}$  обусловлены главным образом усилением роли релаксационных процессов, что связано с возникновением дважды ионизованного атома при оже-процессе <sup>133</sup>. Теоретическое рассмотрение сдвигов  $\Delta E_{\text{АВС}}$  можно найти в работах, посвященных вычислению  $E_{\text{АВС}}$ , например в <sup>62</sup>. Исследованием сдвигов  $\Delta E_{\text{АВС}}$  также широко пользуются при изучении адсорбционных явлений <sup>133</sup>. В последние годы обращено внимание на важность определения сдвигов для поверхностных атомов подложки <sup>134</sup>. Многочастичные эффекты при оже-процессе тоже могут проявляться в асимметрии оже-линий и приводить к появлению «intrinsic»-спутников <sup>135</sup>. Их исследование также представляет интерес для физики ПТТ.

Перейдем к прямым методам. Валентные электроны могут эмиттироваться в результате воздействия двух типов. Они могут испускаться из основных состояний при создании сильного электрического поля вблизи ПТТ. Поле превращает потенциальный порог, существующий на границе твердого тела с вакуумом, в потенциальный барьер, что позволяет валентным электронам туннелировать <sup>136</sup>. Этот механизм реализован в полевой

\*) В условиях эксперимента из-за существования контактной разности потенциалов между образцом и электродами энергоанализатора требуется знать работу выхода не образца, а этих электродов.

ЭС<sup>15</sup>. При втором типе воздействий валентные электроны предварительно возбуждают на уровни энергии  $E > 0$  и они выходят из твердого тела над барьером<sup>137</sup>. На этом эффекте основано применение фотоэлектронной, вторично-электронной и ионно-электронной спектроскопии.

Схематически процесс туннелирования валентных электронов из металла и их энергетический спектр  $N(E)$  после выхода из него показаны на рис. 22, а. Для реализации полевой эмиссии требуются поля порядка

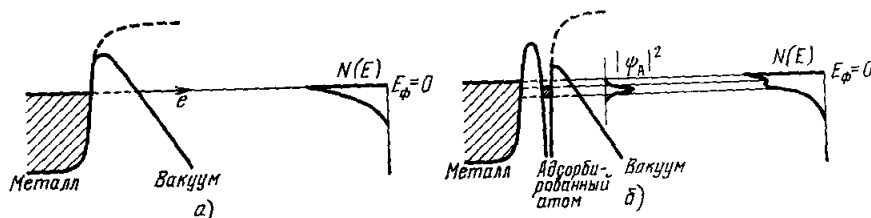


Рис. 22. Энергетические диаграммы туннелирования электронов из металла и спектры полевых электронов.

а) Чистый металл, б) металл + адсорб.

3 ГВ/м. Спектр  $N(E)$  зависит от двух основных факторов — от потока  $n(E)$  электронов, падающих изнутри металла на потенциальный барьер, и от вероятности их туннелирования  $W$ . Поток  $n(E)$  определяет верхнюю границу спектра при  $E \approx E_F$ . Для  $E < E_F$  форма  $N(E)$  определяется прозрачностью  $W$ , экспоненциально убывающей с уменьшением энергии  $E$ . Влияние  $n(E)$  в этой области  $E$  слабое и проявляется через предэкспоненциальный множитель в выражении для плотности тока электронов. Между тем именно в нем отражено электронное строение. Чтобы его изучить, требуется исключить из рассмотрения более сильную экспоненциальную зависимость. Это достигается путем сравнения измеряемого спектра  $N(E)$  с вычисленным  $N_0(E)$  в приближении свободных электронов для эмиттера, обладающего такой же работой выхода и таким же полем у поверхности, как и у исследуемой грани  $\{hkl\}$  металла. Тогда зависимость  $R(E) = N_0(E)/N(E)$  и отражает специфику электронного строения приповерхностной области металла, выраженную через отклонение от модели свободных электронов. Именно таким способом было впервые обнаружено существование поверхностных состояний у металла на примере грани  $W\{100\}$ <sup>138</sup>. Применение этого метода к исследованию полупроводников можно найти в<sup>15</sup>.

Полевую ЭС можно применять и для исследования электронной структуры адсорбата<sup>15, 139, 140</sup>. Энергетическая диаграмма, поясняющая эту разновидность метода, показана на рис. 22, б. Известно, что изменение электронного строения атома при адсорбции может быть описано на феноменологическом уровне как смещение и расплывание энергетических уровней его валентных электронов, происходящие в результате взаимодействия с металлом<sup>141</sup>. Появление разрешенной энергетической полосы электронных состояний в бывшей (до адсорбции) запрещенной зоне приводит к заметному возрастанию вероятности туннелирования из металла при этих энергиях — к явлению резонансного туннелирования<sup>142 \*</sup>. Оно проявляется в виде структуры (максимумов) в энергетическом спектре полевых электронов, что и позволяет исследовать электронное строение адсорбата. Схематически это изображено на рис. 22, б. Результаты исследования нескольких адсорбционных систем приведены, например, в<sup>140</sup>. Туннели-

\*). Впервые на качественном уровне эта модель предложена в<sup>143</sup>.

рующие сквозь адчастицу электроны могут возбуждать в ней колебательные степени свободы, связанные с нормальной составляющей ее теплового движения, что обуславливает появление в энергетическом спектре соответствующей тонкой структуры. Вариант метода, нацеленный на изучение этой структуры, называется неупругой полевой ЭС. Примеры ее использования описаны в <sup>144</sup>. Основные недостатки полевой ЭС — это малый энергетический интервал зондирования, обычно не превышающий  $\sim 2$  эВ, и необходимость изготавливать и исследовать объект в виде острой.

Более универсальными являются методы, основанные на предварительном возбуждении валентных электронов. Так же, как и при возбуждении основных электронов, информация содержится в структуре энергетических спектров электронов момент их в возбуждения. В общем случае эти спектры отражают не только структуру начальных, но и конечных состояний, а также вероятности переходов между ними, описываемые соответствующими матричными элементами переходов. Поэтому для получения данных о начальных состояниях необходимо рассчитать эту информацию. Роль каждого фактора определяется механизмом возбуждения валентных электронов, который зависит от природы используемого зонда, а также от энергии составляющих его частиц или квантов. Влияние зонда может оказаться мало существенным лишь при возбуждении валентных электронов за счет релаксационных процессов. Удаление информации, идущей из объема, так же как и в других методах ЭС, обязано процессам неупругого рассеяния возбужденных электронов при выходе из твердого тела. Оптимальные условия для исследования именно ПТТ создаются при возбуждении электронов в состояния с энергией  $E$ , которая соответствует области минимума кривой  $\Lambda(E)$  (см. рис. 6). Если, однако, эта энергия существенно выше, то следует регистрировать электроны, выходящие под малыми углами к поверхности (см. рис. 7).

Из методов с предварительным возбуждением для целей исследования электронного строения ПТТ более всего подходит и имеет наибольшее распространение фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС). Широко применяется также и ЭОС. Используются и другие методы — спектроскопия характеристических потерь энергии электронов, спектроскопия медленных вторичных электронов, ионно-нейтрализационная спектроскопия и пр.

Информация, содержащаяся в фотоэлектронных спектрах, зависит от энергии фотонов <sup>6,7</sup>. Энергия  $h\nu$  определяет, что мы «чувствуем» — объем или поверхность. При  $h\nu$ , не превышающих 10—15 эВ, основное оптическое поглощение в кристаллах подчиняется оптическим правилам отбора, согласно которым электроны могут поглощать фотоны только в результате прямых межзонных переходов с сохранением квазиимпульса  $K$ . В этих условиях, как это схематически с помощью простейшей одномерной модели показано на рис. 23, энергетический спектр фотовозбужденных электронов зависит как от структуры начальных, так и конечных состояний и, возможно, от вероятностей переходов между ними, т. е. связан с зонной структурой твердого тела. Так как энергия возбуждаемых при этих  $h\nu$  электро-

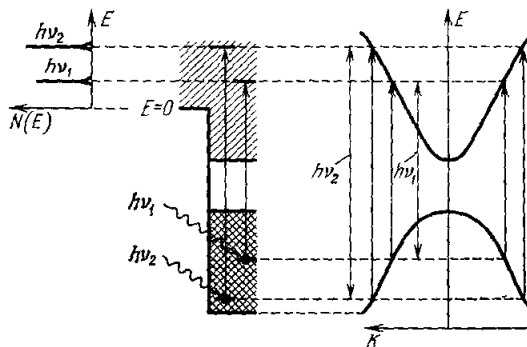


Рис. 23. Схематическое изображение фотовозбуждения валентных электронов в одномерной модели и энергетический спектр возбужденных электронов.

нов соответствует падающей ветви зависимости  $\Lambda(E)$ , где  $\Lambda$  составляют около десяти или более слоев, основной вклад в поток электронов, выходящих без потерь энергии, дает объем. Именно эта область небольших  $h\nu$  широко используется для изучения зонной структуры твердого тела.

С ростом  $h\nu$  возрастает энергия возбуждаемых электронов и уменьшается глубина их выхода без потерь энергии. В результате при  $h\nu = 40-100$  эВ часть спектра, соответствующая наиболее энергичным электронам,

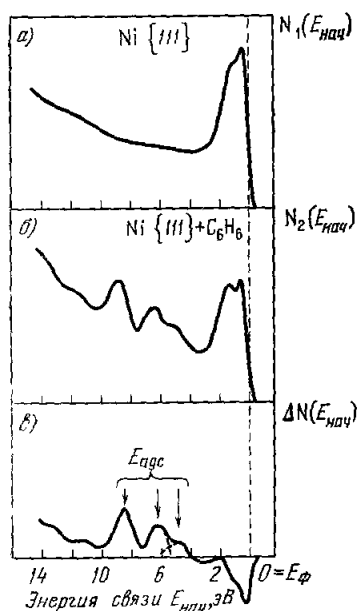


Рис. 24. Энергетические спектры фотоэлектронов системы  $\text{Ni } \{111\}/\text{C}_6\text{H}_6$ .

а)  $N_1(E)$  — подложка, б)  $N_2(E)$  — подложка + адсорбат, в)  $\Delta N(E) = N_1(E) - N_2(E)$  <sup>146</sup>.

вызванные адсорбцией. Во многих случаях такие исследования позволяют определить характер адсорбции — является она физадсорбцией или хемосорбцией. При хемосорбции удается узнать, сопровождается ли она диссоциацией или носит молекулярный характер. В случае молекулярной формы адсорбции часто можно выявить орбитали, участвующие в формировании хемосорбционных связей с поверхностью. Для этого необходимо сопоставлять получаемую структуру электронных уровней адсорбированных молекул со спектром электронных состояний для этих же молекул, полученным в газовой фазе. В хемосорбированном состоянии орбитали, участвующие в формировании связей с подложкой, оказываются сдвинутыми по отношению к уровням, не принимающим участия в этом. Именно таким способом в <sup>146</sup> было показано, что насыщенные углеводороды, например  $\text{C}_2\text{H}_6$  или  $\text{C}_3\text{H}_8$ , физадсорбируются на Ni, тогда как ненасыщенные углеводороды, такие как  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_6\text{H}_6$ , хемосорбируются и за формирование связи с подложкой ответственны их  $\pi$ -орбитали. Исследуя зависимость спектров от степени покрытия адсорбата или от кри-

формируется в основном электронами, выходящими из приповерхностных слоев. Но локализация возбуждения электронов в этой приповерхностной области приводит, согласно принципу неопределенности, к неопределенности в составляющей импульса возбуждаемого электрона, нормальной к поверхности. Это равнозначно несохранению вектора  $\mathbf{K}$  при фотовозбуждении. В таких условиях структура энергетического спектра фотовозбужденных электронов отражает главным образом плотность электронных состояний в приповерхностном слое кристалла, что и позволяет ее изучать. В частности, этот метод позволяет обнаружить собственные поверхностные состояния металла <sup>145</sup>.

ФЭС широко применяется для исследования электронного строения адсорбированных на ПТТ атомных частиц. Для лучшего выявления структуры спектра, обусловленной именно адсорбатом, обычно используют разностные кривые, что иллюстрирует рис. 24 на примере системы  $\text{Ni } \{111\}/\text{C}_6\text{H}_6$  <sup>146</sup> \*). Получающиеся на кривых  $\Delta N(E)$  максимумы трактуют как электронные состояния, обусловленные адсорбатом, а отрицательные всплески — как изменения электронных состояний поверхностных атомов подложки,

\*) Отметим, что спектры фотоэлектронов, как правило, изображают не в виде функции их кинетической энергии, а в форме зависимости от энергии начальных состояний. Для металлов, в частности, за нуль отсчета принимается уровень Ферми, как это и обозначено на рис. 24.

сталлографической ориентации подложки, можно выяснить их роль в адсорбции.

Целенаправленное применение метода ультрафиолетовой ФЭС (УФЭС) для анализа ПТТ относится к началу 70-х годов <sup>147 \*</sup>). К настоящему времени изучена адсорбция на металлах и полупроводниках молекул многих простых газов, паров, а также различных органических соединений. По этой тематике опубликовано много обзоров, например <sup>8, 49, 149</sup>, она освещена уже и в монографиях <sup>4, 7, 10, 150</sup>, а наиболее поздние результаты — в трудах последних конференций по физике ПТТ <sup>151</sup>. Широко исследуются каталитические реакции на ПТТ. Использование методов ЭС, в том числе УФЭС, в катализе и достигнутые с их помощью успехи рассмотрены в <sup>152, 153</sup>.

Новые возможности в изучении ПТТ методом УФЭС открываются при использовании углового разрешения. Исследование энергетических спектров фотоэлектронов, выходящих под разными углами к поверхности в фиксированной азимутальной плоскости, и выявление в них максимумов, обусловленных эмиссией из поверхностных состояний (поверхностных резонансов), позволяют изучать энергетическую структуру зон этих состояний, т. е. определять двумерные дисперсионные зависимости  $E(K_{||})$ , характеризующие поверхность чистых кристаллов <sup>154, 155</sup>. Это возможно потому, что при фотовозбуждении и выходе электрона из твердого тела сохраняется составляющая квазиимпульса  $K_{||}$ , параллельная поверхности (т. е.  $K_{||}$ ) <sup>214, 215</sup>. Двумерные энергетические зоны на ПТТ могут формироваться и при нанесении на подложки атомов и молекул чужеродных веществ при наличии заметных латеральных взаимодействий между адчастицами. Исследования в этом направлении начаты в последние годы <sup>156, 157, 216</sup>.

Возможности ФЭС с угловым разрешением существенно расширяются, позволяя подняться на качественно новый уровень исследования электронного строения ПТТ, при использовании поляризованного излучения <sup>158, 159</sup>. Наиболее совершенным источником его является синхротронное излучение <sup>17</sup>. Меняя пространственную ориентацию вектор-потенциала  $A$  электромагнитного поля и выбирая соответствующим образом угол выхода фотоэлектронов, удается выделять процессы возбуждения электронов из начальных состояний определенной симметрии и получать на основе этого информацию о пространственной локализации валентных электронов. Ввиду исключительной информативности этой методики рассмотрим ее несколько подробнее.

Как известно, в простейшем одноэлектронном приближении матричный элемент оптического перехода  $M_{fi}$  электрона из начального состояния, характеризуемого волновой функцией  $|i\rangle$ , в возбужденное состояние, описываемое волновой функцией  $|f\rangle$ , равен  $M_{fi} = \langle f | A \nabla | i \rangle$ , где  $A \nabla$  — оператор перехода. Для того чтобы  $M_{fi} \neq 0$ , необходимо, чтобы переход  $i \rightarrow f$  удовлетворял, кроме оптических правил отбора, еще определенным правилам отбора по симметрии. В общем случае их учет требует вычисления  $M_{fi}$ . Однако при некоторой геометрии опыта эти правила очень просты и позволяют только из качественного вида ряда экспериментальных зависимостей фототока получать данные о симметрии начальных состояний возбуждаемых валентных электронов. Это реализуется, в частности, когда изучаемая система имеет плоскость зеркального отражения (ПЗО), перпендикулярную поверхности кристалла, и в ней же находится приемник электронов, а также когда исследуется эмиссия электронов, выходя-

\*) Пионерские работы по изучению структуры электронных уровней адсорбированных частиц были выполнены еще методом фотоионизации <sup>148</sup>.

щих по нормали к поверхности<sup>217</sup>. В первом случае (рис. 25, а), если вектор  $A$  перпендикулярен ПЗО, то фототок  $i_{\phi} \neq 0$  только при возбуждении электронов из нечетных относительно этой плоскости состояний. При векторе  $A$ , параллельном ПЗО и поверхности кристалла,  $i_{\phi} \neq 0$ , наоборот, лишь для четных относительно ПЗО волновых функций  $|i\rangle$ . В случае эмиссии вдоль нормали для ориентации  $A$ , параллельно ей, что реализуется при падении на кристалл р-поляризованного излучения для компоненты  $A_z$  (рис. 25, б) \*), начальное состояние должно быть симметричным относительно операции вращения вокруг этой нормали. Для основных граней кубических кристаллов начальные состояния, удовлетворяющие этому последнему требованию, приведены в<sup>217</sup>. Их приложение к исследованию типа симмет-

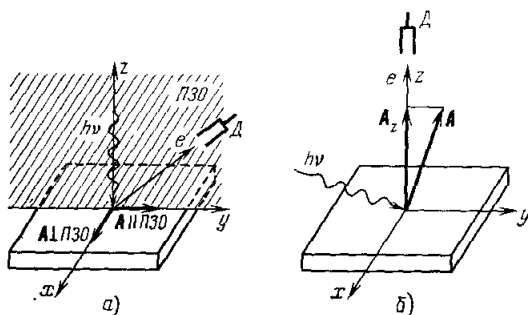


Рис. 25. Схематическое изображение взаимной ориентации кристалла, вектора  $A$  поляризованного излучения и приемника фотоэлектронов.

а) Эмиссия электронов в ПЗО, б) эмиссия электронов вдоль нормали к поверхности кристалла.

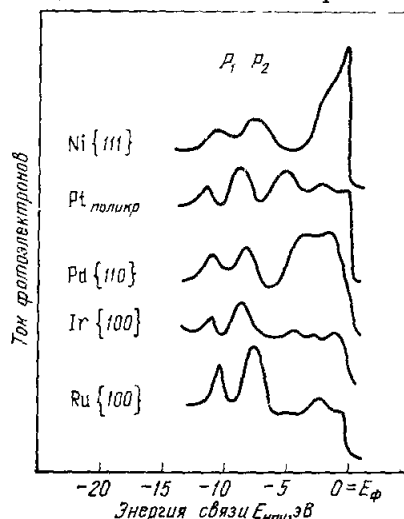


Рис. 26. Энергетические спектры фотоэлектронов для систем металл/СО<sup>221</sup>.

рии поверхностных состояний чистой грани W {100} и покрытой водородом описано в<sup>159, 220</sup>.

Применение правил отбора по симметрии особенно эффективно при изучении локализации орбиталей валентных электронов в адсорбированных молекулах и позволяет также получать данные об ориентации самих молекул относительно подложки<sup>158</sup>. Продемонстрируем это на примере исследования адсорбированных молекул СО. В фотоэлектронных спектрах этих молекул, адсорбированных на переходных металлах из правой части периодической таблицы, обычно наблюдаются, как это показано на рис. 26<sup>221</sup>, два четких максимума  $P_1$  и  $P_2$ . Для их объяснения привлекают модельные представления о занятых валентных орбиталях молекулы СО —  $4\sigma$ ,  $1\pi$  и  $5\sigma$ . Считается, что молекула СО «стоит» на подложке и к подложке обращен атом углерода. Адсорбция слабо возмущает  $4\sigma$ -орбиталь, локализованную преимущественно вблизи атома О\*\*). Более сильное возмущение претерпевает  $1\pi$ -орбиталь. Хемосорбционная связь с поверхностью металла осуществляется главным образом за счет взаимодействия с обращенной

\*) При определении  $A_z$  необходимо учитывать эффекты преломления и отражения излучения на границе кристалла с вакуумом. Они, в частности, существенно влияют на зависимость  $A_z$  от угла падения излучения на кристалл<sup>218, 219</sup>.

\*\*) При плотных покрытиях СО из-за перекрытия орбиталей соседних молекул СО возникают латеральные взаимодействия, которые, как показано, например, для системы Ni {100}/СО, приводят к появлению дисперсии  $E$  ( $K_{11}$ ) даже для  $4\sigma$ -орбиталей, что свидетельствует об образовании зон этих состояний<sup>167</sup>.

к нему  $5\sigma$ -орбиталью, сосредоточенной в основном около атома С. Это приводит к заметному энергетическому сдвигу ее относительно слабо возмущенных орбиталей. В результате она оказывается перекрытой с  $1\pi$ -орбиталью. Вклад в образование хемосорбционной связи вносит также и первая свободная в молекуле СО  $2\pi^*$ -орбиталь, которая частично заполняется электронами металла. В рамках такой модели максимум  $P_1$  обусловлен возбуждением электронов с  $4\sigma$ -орбитали, а  $P_2$  — возбуждением их с перекрывающихся  $1\pi$ - и  $5\sigma$ -орбиталей. Применение ФЭС с угловым разрешением на поляризованном излучении к ряду систем металл /СО доказало справедливость таких модельных представлений<sup>222-225</sup>.

Если молекула СО действительно стоит на подложке, то, учитывая, что  $4\sigma$ -орбиталь обладает цилиндрической симметрией относительно оси молекулы, соединяющей ядра атомов С и О, любая плоскость, проведенная через эту ось, перпендикулярна поверхности и является ПЗО для  $4\sigma$ -орбитали. Поэтому, если приемник фотоэлектронов поместить в такой плоскости (см. рис. 25, а), то, согласно указанным правилам отбора, тока фотоэлектронов с  $4\sigma$ -орбитали для поляризованного излучения при ориентации вектора  $\mathbf{A}$  перпендикулярно этой ПЗО не должно быть и ток должен наблюдаться при  $\mathbf{A}$ , ей параллельном. Это и было получено на эксперименте. Для системы Ni {100}/СО эти данные приведены на рис. 27<sup>224</sup>. Сопасающийся спротивно результат был получен также при измерении фототока вдоль нормали к поверхности. В этом случае фототок, обусловленный возбуждением электронов с  $4\sigma$ -орбитали, наблюдался только, когда имела компонента вектора  $\mathbf{A}_z$ , перпендикулярная поверхности, т. е. при  $\mathbf{A}_z \neq 0$ , и он был равен нулю для s-поляризованного излучения, когда  $\mathbf{A}_z = 0$ , т. е.  $\mathbf{A}$  перпендикулярен оси молекулы \*). Поляризационные эффекты, обнаруженные в этих опытах для максимума  $P_2$ , также согласуются с рассмотренной моделью адсорбции. В<sup>159</sup> при определенной геометрии опыта для системы Ni {100}/СО была обнаружена эмиссия и с  $2\pi^*$ -орбитали.

Более полные теоретические распределения фотоэлектронов по полярному и азимутальному углам их выхода из ориентированных молекул СО для разных ориентаций вектора  $\mathbf{A}$  относительно осей молекул, вычислены и обсуждаются в<sup>158</sup> \*\*). В этих же работах показано, что важным источником информации об ориентации орбиталей в адсорбированных молекулах СО могут служить зависимости от  $h\nu$  тока фотоэлектронов, эмиттируемых нормально к поверхности с различных молекулярных орбиталей при разной ориентации относительно них вектора  $\mathbf{A}$ . Для различных орбиталей вид этих зависимостей качественно неодинаков. В част-

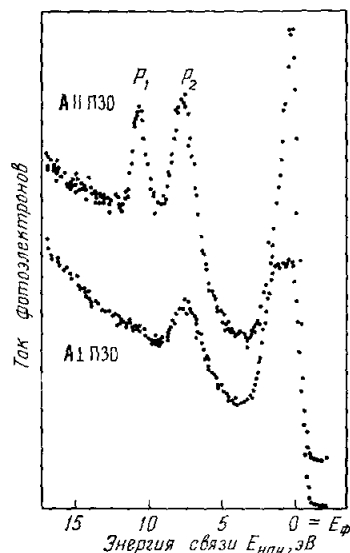


Рис. 27. Энергетические спектры фотоэлектронов для системы Ni {100}/СО; источник фотонов — синхротронное излучение<sup>224</sup>.

\*) Более детальные исследования показали, что ось молекулы СО на Ni, возможно, отклонена от нормали на угол  $\leq 15^\circ$ , что может быть обусловлено ее тепловыми колебаниями<sup>224</sup>.

\*\*) Так как в<sup>158</sup> не учтена дифракция, связанная с конечными состояниями, приведенные данные наиболее корректны для описания угловых распределений электронов, импульсы которых при фотовозбуждении преимущественно направлены в вакуум, что реализуется для электронов, возбуждаемых с  $4\sigma$ -орбитали<sup>158</sup>.

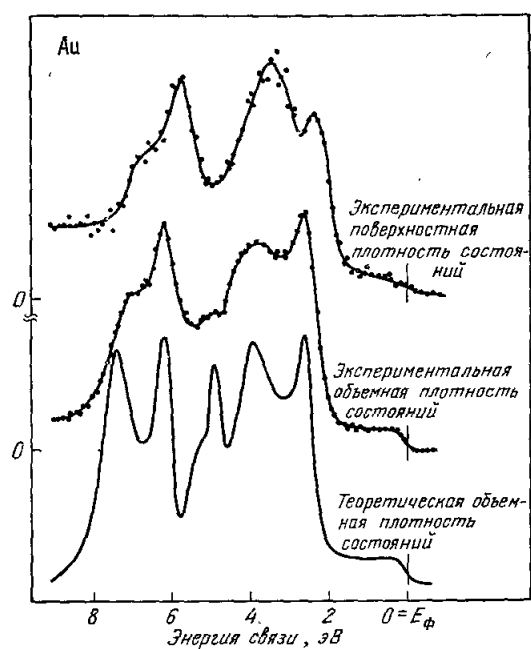


Рис. 28. Зависимость плотности электронных объемных и поверхностных состояний от энергии в Au <sup>118</sup>.

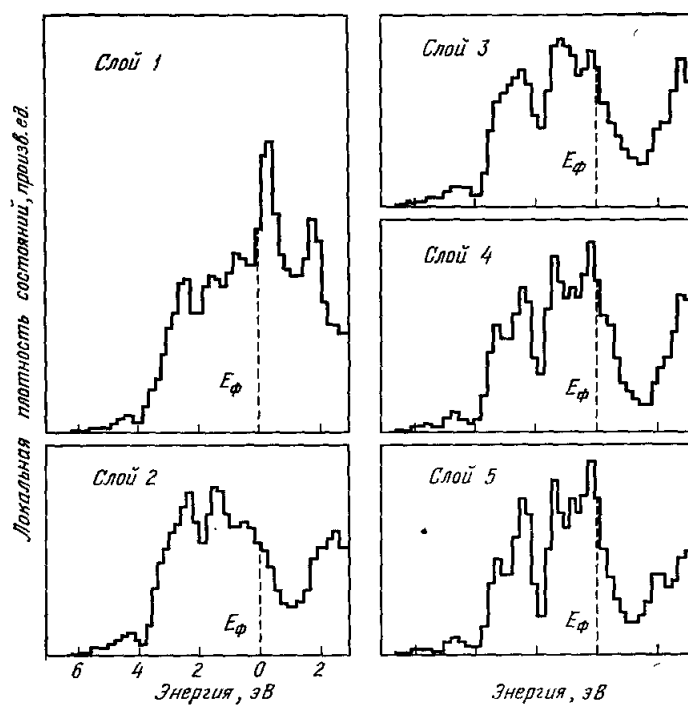


Рис. 29. Теоретические кривые локальной плотности электронных состояний в слоях атомов, ориентированных параллельно поверхности кристалла Nb {100} <sup>181</sup>.

ности, зависимость от  $h\nu$  фототока с  $4\sigma$ -орбитали имеет характерный, не наблюдаемый для эмиссии с  $1\pi$ -орбитали, максимум около 30 эВ, обусловленный резонансным увеличением амплитуды волновой функции  $\langle f |$  непрерывного спектра в окрестности молекулы CO. Исследования таких зависимостей для CO на Ni {100}<sup>223, 224</sup> и на Cu {100}<sup>225</sup> также оказались в согласии с предполагаемой ориентацией молекул CO.

Результаты экспериментального и теоретического исследований<sup>†</sup> других адсорбционных систем описаны в <sup>219, 226</sup>.

Поляризационные эффекты, помогающие определить тип симметрии орбиталей на ПТТ, проявляются, хотя и более сложным образом, и на неполяризованном излучении при изменении угла падения на кристалл, так как это меняет компоненту  $A_z$ <sup>218, 227</sup>, а также при исследовании фототока в полном угле сбора электронов при переходе от s- к p-поляризованному излучению<sup>228</sup>.

Обратимся теперь к рентгеновской области спектра. В ней при фото-

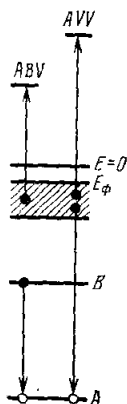


Рис. 30. Энергетические диаграммы оже-переходов с участием валентных электронов.

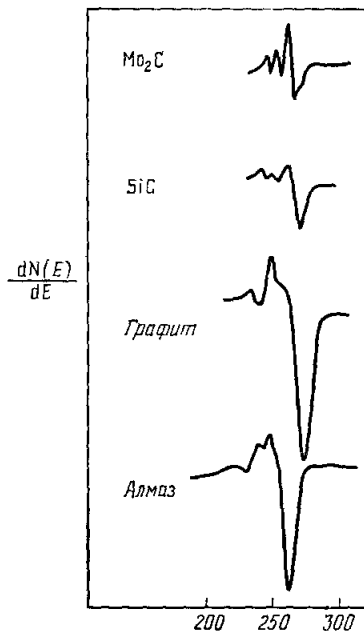


Рис. 31. Оже-спектры KVV атомов углерода, находящихся в разных состояниях на поверхности<sup>162</sup>.

возбуждении валентных электронов структура конечных состояний<sup>†</sup> становится малосущественной и их энергетические распределения приближенно (с точностью до постоянства матричных элементов перехода) отражают кривую плотности состояний валентных электронов. Так как здесь значения  $\Lambda$  составляют  $\sim 2$  нм, содержащаяся в спектрах информация соответствует объемной плотности состояний, что используется для ее изучения. Для повышения чувствительности к поверхности анализируются фотоэлектроны, вылетающие под малыми к ней (к поверхности) углами. В частности, таким способом было подтверждено предсказываемое теорией небольшое ( $\sim 10\%$ ) сужение d-зон Si у поверхностных атомов<sup>229</sup>. В <sup>118</sup> для Au обнаружены различия в локальной плотности электронных состояний в объеме и в поверхностных слоях металла (рис. 28). Результаты начавшихся теоретических исследований специфики локальной плотности состояний атомов ПТТ можно найти, например, в <sup>160, 161</sup>. Их иллюстрирует рис. 29, на котором показаны для Nb {100} теоретические зависимости локальной плотности в слоях атомов, ориентированных параллельно поверхности<sup>161</sup>. Она меняется примерно до пятого слоя.

Получение информации об электронном строении ПТТ методом ЭОС базируется на исследовании оже-процессов, в которых принимают участие валентные электроны. Это АВВ- или АVV-переходы (рис. 30). Особенно много работ посвящено исследованию АVV-линий. В настоящее время можно говорить о двух уровнях информации, получаемой из таких спектров. Первый уровень — это «отпечатки пальцев», позволяющий лишь обнаружить различия в электронных состояниях атомов и их систематизировать. Он основан на экспериментально полученном факте, состоящем в том, что один и тот же элемент в разных условиях обнаруживает АVV-линии разной формы. В качестве характерного примера можно сослаться на широкоизвестные данные для углерода, представленные на рис. 31<sup>162</sup>.

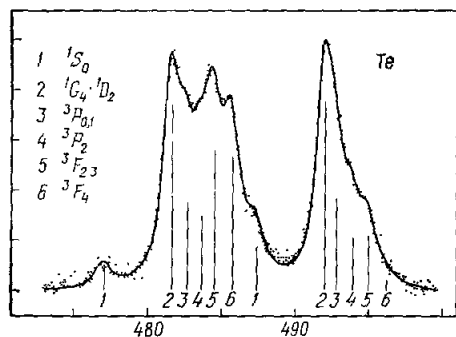


Рис. 32. Оже-спектр  $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$  теллура <sup>183</sup>.

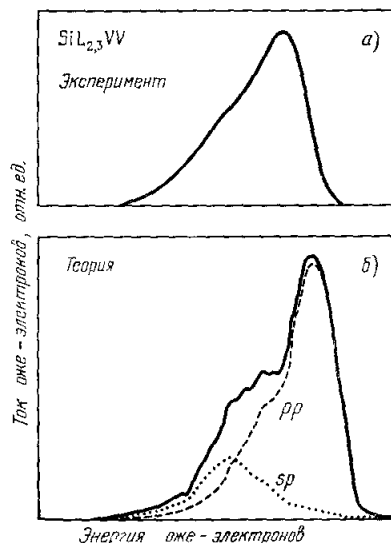


Рис. 33. Оже-спектр  $L_{2,3}VV$  кремния. а) Экспериментальная кривая, б) теоретическая кривая <sup>163</sup>.

Второй уровень связан с исследованием формы оже-линий и их расшифровкой. Он требует, прежде всего, данных об истинной форме оже-линий, что предполагает исключение из экспериментальных спектров влияния фона и сателлитных линий. Пока это сделано для небольшого числа веществ, в частности для  $Al$  <sup>163</sup>, <sup>164</sup>,  $Li$  <sup>165</sup>,  $Mg$  <sup>164</sup>,  $Si$  <sup>166</sup>,  $Cu$  <sup>167</sup> и  $MgO$  <sup>164</sup>. Далее, для расшифровки спектров необходимо уточнить механизм оже-процесса. Теоретические исследования в этом направлении интенсивно ведутся в последние годы <sup>168-175</sup>.

Обнаружено, что форма АVV оже-линий бывает квазиатомной («атомоподобной») и «зоноподобной», а также может отражать особенности обоих типов <sup>174</sup>. В первом случае структура линии такая же, как и у изолированных атомов, из которых построено твердое тело, и, следовательно, обусловлена мультиплетным расщеплением линии. Наблюдаемые различия сводятся главным образом к уширению линий оже-электронов, испускаемых твердым телом. Квазиатомные спектры получены для ряда металлов и, в частности, для  $Cu$  <sup>177</sup>, <sup>179</sup>,  $Zn$  <sup>178</sup>, <sup>180</sup>,  $Cd$  <sup>181</sup>,  $Ni$  <sup>179</sup>, а также для некоторых диэлектриков с узкой валентной зоной, например для  $MgO$  <sup>182</sup>. В качестве иллюстрации на рис. 32 показаны оже-спектры для твердого  $Te$ , а также положение линий для газообразного  $Te$  <sup>183</sup>. В случае зоноподобных спектров форма оже-линии связана с кривой плотности электронных состояний валентной зоны. Такие спектры наблюдаются для металлов с почти свободными электронами, таких, как  $Li$  <sup>165</sup>,  $Al$  <sup>163</sup>, <sup>164</sup> и  $Mg$  <sup>164</sup>; для полупроводников с достаточно широкой зоной, например для  $Si$ , спектр которого показан на рис. 33, а <sup>166</sup>. В работе <sup>184</sup> на основе ана-

лиза данных для 3d-металлов предложен эмпирический энергетический оже-параметр, позволяющий предсказывать характер спектра.

Хотя полной теории формы оже-линий, возникающих при возбуждении валентных электронов, еще нет, в ряде работ на основе упрощенных модельных представлений выявлены факторы, определяющие форму этих линий<sup>168, 169</sup>. Существенным является соотношение между энергией взаимодействия  $F$  двух дырок, возникающих в валентной зоне в результате оже-процесса, и шириной  $W$  этой зоны<sup>169</sup>. При  $F \gg W$  взаимодействие дырок играет доминирующую роль, электроны «ведут себя», как в изолированном атоме, и спектр оказывается квазиатомным. Если, наоборот,  $F \ll W$ , взаимодействием дырок можно пренебречь и вероятность AVV оже-процесса зависит от плотности состояний в валентной зоне при энергиях электронов, участвующих в оже-процессе. Для получения формы AVV оже-линии с помощью операции свертки необходимо, однако, учесть матричные элементы переходов<sup>170-171</sup>. При этом, по<sup>172-174</sup>, следует принять во внимание, что вероятности оже-процессов с участием валентных электронов, локализованных вблизи остова, и коллективизированных различны. Так, у Si, у которого в большей степени коллективизированы s-электроны, а связь формируется преимущественно p-электронами, основной вклад в оже-процесс дают переходы, в которых участвуют p-электроны. Меньшую роль играют s — p-переходы, а s — s-переходами можно вообще пренебречь. Вычисленный в таких предположениях спектр Si, показанный на рис. 31, б, дает наилучшее согласие с опытом<sup>172</sup>. Соображения о различной роли в оже-процессе атомных и коллективизированных валентных электронов позволили автору<sup>172-174</sup> высказать предположение о возможности использовать ЭОС для исследования локальной плотности состояний валентных электронов вблизи узлов решетки. Сходные соображения, касающиеся бинарных соединений, можно найти в<sup>171</sup>.

При сопоставимых значениях  $F$  и  $W$  AVV-оже-спектр состоит из двух составляющих — квазиатомной и зоноподобной<sup>169</sup>. Пример деления оже-линии на такие две составляющие приведен в<sup>174</sup>. Форма оже-линии может зависеть и от взаимодействия дырок валентной зоны с плазмонами<sup>175</sup>. При изучении адсорбции и связанных с ней явлений также большой интерес представляет форма оже-линий, отражающих переходы с участием валентных электронов<sup>185</sup> и в особенности межатомные переходы<sup>186</sup>.

Метод спектроскопии потерь энергии с возбуждением валентных электронов использовался для исследования дисперсии поверхностных плазмонов<sup>187</sup>; для определения оптических постоянных полупроводников (Si и Ge) и выяснения влияния на них поверхностных состояний<sup>188</sup>; для обнаружения различий в электронном строении нормальной и реконструированной поверхностей металла<sup>189</sup>. Во многих работах исследовалась электронная структура адсорбированных частиц, например, CO на металлах<sup>190-192</sup>, кислорода на металлах<sup>190, 192, 193</sup> и на полупроводниках<sup>188, 194</sup>. Появились сообщения о спектрах адсорбированных молекул органических соединений (см., например,<sup>195</sup>). По<sup>196</sup>, при интерпретации спектров хемосорбированных молекул необходимо учитывать правила отбора. Для систем металл на металле ценная информация об электронном состоянии адчастиц может быть получена из исследования формирования плазмонного спектра адсорбата<sup>197</sup>.

В последние годы развивается спектроскопия полного тока и спектроскопия медленных вторичных электронов с угловым разрешением. Эти методы нацелены на исследование зонной энергетической структуры объемных и поверхностных состояний, а также на получение данных о распределении плотности занятых и свободных состояний. Примеры их использования можно найти в<sup>43-47</sup>. Появились указания на чувствительность

метода спектроскопии медленных вторичных электронов к обнаружению дальнего и ближнего порядков <sup>46</sup>. Метод ионно-нейтрализационной спектроскопии, кроме как в работах его автора <sup>18</sup>, не использовался.

## 6. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Современные приборы, предназначенные для исследования ПТТ, обычно позволяют использовать несколько методов и, следовательно, получать комплексную информацию о поверхности. Наряду с рассматриваемыми здесь методами ЭС широкое применение находят также вторично-ионная масс-спектрометрия <sup>83, 198</sup>, термодесорбционная спектроскопия <sup>199</sup>, электронно-стимулированная десорбция <sup>200</sup> и др. В настоящее время около десяти промышленных фирм выпускают более тридцати типов приборов для исследования ПТТ, в которых используются различные варианты совмещения методов. Помимо применения промышленных образцов используются и специально для этого созданные экспериментальные установки.

Так как методы ЭС сводятся к анализу в той или иной форме энергетических спектров, эмиттируемых ПТТ при различных на нее воздействиях, приборы, предназначенные для таких исследований, в качестве основных элементов включают сверхвысоковакуумную измерительную камеру с откачной системой, обеспечивающей вакуум  $10^{-9}$ — $10^{-8}$  Па, и со средствами очистки исследуемых образцов; источники зондов; энергоанализатор (их может быть в приборе и несколько); регистрирующую аппаратуру. При исследовании активных веществ, не допускающих контакта с атмосферой воздуха, а также при изучении адсорбции и связанных с ней явлений, в приборе должны быть системы для их нанесения. Нередко эти операции, а также процесс очистки образцов вынесены во вспомогательную камеру. Перемещение образца из одной камеры в другую, исследование его разными методами, работа с несколькими образцами сразу, реализация спектроскопии с угловым разрешением и др. требуют передачи в вакуум поступательных и вращательных движений. Это осуществляется с помощью манипуляторов. Для быстрой смены образцов в приборе без нарушения вакуума в измерительной камере применяют шлюзовые устройства.

Приведем краткие сведения об источниках зондов, энергоанализаторах и измерительной аппаратуре, связанные со спецификой их использования в этих приборах.

В основе работы источников фотонов лежат разные явления, что зависит от требуемого диапазона энергии  $h\nu$ . В УФЭС, где обычно  $h\nu = 16$ — $40$  эВ, используется резонансное излучение дугового разряда, в частности, в He и в Ne. Первый источник дает достаточно интенсивные линии — 21,2 и 40,8 эВ, а второй — 16,8 и 26,8 эВ. Их немонохроматичность составляет 10—50 мэВ. Так как источник обычно непосредственно соединен с измерительной камерой, а для поддержания разряда необходимо давление порядка десятых торра, используются капилляр и дифференциальная откачка источника <sup>201</sup>. В последнее время в связи с возросшим интересом к поляризованному излучению для получения его от газоразрядного источника используют кратное отражение излучения под скользящими углами от твердого тела <sup>202</sup>.

В рентгеновской области источником фотонов является характеристическое рентгеновское излучение. Наиболее широко используются линии Al  $K_{\alpha}$  ( $h\nu = 1484,4$  эВ) и Mg  $K_{\alpha}$  ( $h\nu = 1254$  эВ) <sup>18</sup>. Немонокинетичность излучения составляет  $\sim 1,2$  эВ. Добавочная монокинетизация позволяет уменьшить  $\Delta h\nu$  до  $\sim 0,2$  эВ <sup>203</sup>. Для получения более мягких и жестких рент-

геновских квантов используются характеристические линии других элементов, например  $Y$  ( $h\nu = 132,3$  эВ)<sup>110</sup> и  $Ag$  ( $h\nu = 2984$  эВ)<sup>204</sup>.

В последние годы все больше применяется синхротронное излучение<sup>17</sup>. Его главные достоинства состоят в возможности точного определения интенсивности потока фотонов, непрерывного изменения их энергии от инфракрасной области спектра до рентгеновской и в высокой степени поляризации излучения. Выделение потоков монохроматических квантов излучения требует применения монохроматоров, характеристики которых и определяют  $\Delta h\nu$  такого источника.

Источниками электронов являются электронные пушки с термо- или автокатадами. В первом случае немонокинетичность  $\Delta E$  электронных пучков определяется тепловым разбросом и в зависимости от типа используемого катода лежит в интервале от нескольких десятых электрон-вольт до  $\sim 1$  эВ. Применение автокатодов позволяет получить  $\Delta E \sim 0,1$  эВ. Кроме того, их преимущество состоит в возможности формирования электронных пучков большой плотности с малыми поперечными сечениями. В вибрационной ЭС, где  $\Delta E$  не должно превышать 5—20 мэВ, используют монохроматоры электронов (см. ниже).

Получение ионов обычно основано на ионизации атомов электронами. Наиболее широко в настоящее время применяются пучки ионов инертных газов. Разработка ионных пушек — существенно более сложная задача, чем создание электронных пушек.

Сильное электрическое поле вблизи ПТТ, необходимое для полевой эмиссии, достигается использованием образцов в виде острия.

Энергоанализатор или спектрометр является «сердцем» прибора, так как именно он «сортирует» электроны по энергиям. Наибольшее распространение в ЭС получили электростатические анализаторы с отклоняющим и тормозящим полем. В меньшей степени для исследования именно ПТТ используют магнитные спектрометры. Принципы работы энергоанализаторов и их основные характеристики описаны во многих работах, например в<sup>205</sup>. Применительно к ЭС ПТТ они рассмотрены в<sup>206, 207</sup>.

Анализаторы с тормозящим полем, которые обычно выполняются в виде квазисферических конденсаторов с промежуточными сферическими сетками, позволяют одновременно анализировать электроны, вылетающие под разными углами к поверхности, в любом диапазоне углов сбора. Именно это свойство делает их незаменимыми в структурных исследованиях ПТТ методом ДМЭ при визуализации угловых распределений упруго отраженных электронов. Основными недостатками, ограничивающими сферу их применения в ЭС, являются, во-первых, высокий уровень шумов по сравнению с энергоанализаторами дисперсионного типа и, во-вторых, необходимость дифференцирования непосредственно снимаемых на опыте зависимостей «кривых задержки» для получения энергетических спектров. В результате такой спектрометр оказывается наиболее пригоден для выявления структуры спектра в случае, если невелика его протяженность, а сама структура выражена отчетливо. Примерно такова ситуация в УФЭС, где до самых последних лет этот тип спектрометра был наиболее распространен. Сейчас в связи с развитием ЭС с угловым разрешением он начинает вытесняться спектрометрами дисперсионного типа (см. ниже). Также благоприятны условия в спектроскопии характеристических потерь энергии при анализе участка спектра, примыкающего к упруго отраженным электронам, что часто и делается методом тормозящего поля. Этот метод применяли в полевой ЭС, где он был реализован с малым углом входа. Таким образом, приложения метода тормозящего поля в настоящее время в основном связаны либо с изучением структуры ПТТ, либо электронного строения. Разрешение этих анализаторов составляет 0,2 — 0,3 %.

Для целей анализа элементного состава, где для обеспечения возможно более высокой чувствительности очень важно иметь низкий уровень шума, предпочтительней использовать энергоанализатор дисперсионного типа. Наибольшее распространение в этих исследованиях получили анализаторы типа цилиндрического зеркала, как обладающие наибольшей светосилой, равной  $\sim 0,1$ . Широко применяются также сферические дефлекторы ( $-180$ -градусный и секторные) и в меньшей степени из-за малой светосилы — цилиндрический  $127$ -градусный конденсатор Юза-Рожанского и анализатор в виде плоского зеркала. Спектрометры дисперсионного типа имеют малый телесный угол входа электронов, и их применяют также в различных методах ЭС с угловым разрешением. В вибрационной ЭС их используют, кроме того, для целей монокинетизации электронов <sup>208</sup>. Энергетическое разрешение такого типа спектрометров составляет около  $0,1-0,2\%$ .

Специфика регистрирующей аппаратуры, используемой в ЭС, обусловлена тем, что информация о ПТТ содержится в структуре исследуемых спектров, наблюдаемой на непрерывном фоне, и задача состоит в ее выделении и измерении. Сложности возникают из-за малости отношений сигнал/шум и сигнал/фон. В каждом методе указанные величины имеют свои диапазоны наиболее характерных значений, и задачи, которые требуется решать при разработке для них аппаратуры, различаются между собой. Например, одна из трудностей, с которой приходится сталкиваться при реализации ЭОС, связана с малыми значениями отношения сигнал/фон, и проблема состоит в необходимости, как отмечалось выше, его улучшения. В РЭС значение сигнал/фон превышает единицу, но очень малы сами сигналы и их измерение нередко требует регистрации отдельных электронов.

В разработанной аппаратуре используется как аналоговая, так и цифровая техника. В частности, широко распространенным в ЭОС способом увеличения отношения сигнал/фон является аналоговое дифференцирование спектров с помощью синхронного детектирования <sup>209</sup>. Предложены способы полного удаления фона, что необходимо при детальном исследовании формы ож-линий <sup>210</sup>. Применяется также дифференцирование методом модуляции потока <sup>211</sup>. В качестве примера использования цифровой техники можно назвать широко применяемый в РЭС способ, основанный на использовании многоканального анализатора, работающего в режиме многоканального счетчика <sup>212</sup>. В цифровой форме для выделения сигналов из сильного фона предложен, например, метод «спрямления на основе сглаживания» <sup>213</sup>. Расширение применения цифровой техники в сочетании с ЭВМ, наблюдаемое в последние годы, отражает, по-видимому, наиболее перспективные пути развития в области создания измерительной аппаратуры.

## 7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методы ЭС являются исключительно информативным и перспективным средством диагностики свойств ПТТ на атомно-молекулярном уровне и уже сейчас широко применяются в разнообразных областях науки и техники. Для наиболее эффективного их использования необходимо проводить комплексные исследования. При этом для решения конкретных задач целесообразно подбирать свои оптимальные варианты совмещения различных методик. С помощью методов ЭС уже получены фундаментальные научные результаты по физике ПТТ и решены важные практические задачи. Интенсивное развитие теоретических основ ЭС и экспериментальной техники непрерывно расширяет ее возможности, по-

зволюя глубже понять свойства ПТТ и природу различных поверхностных явлений. Можно смело сказать, что дальнейший прогресс в области физики ПТТ и решение многих технических проблем неразрывно связаны с будущим ЭС.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе АН СССР,  
Ленинград

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Дьюк К., Парк Р.— УФН, 1973, т. 111, с. 139.  
Powell C. J.— Appl. Surf. Sci., 1978, v. 1, p. 143.
2. Пролейко В. М.— Электрон. пром., 1978, вып. 11—12, с. 3.
3. Методы анализа поверхности/Под ред. А. Зандерны.— М.: Мир, 1979.
4. Ibach H.— In: Electron Spectroscopy for Surface Analysis/Ed. J. Ibach — Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1977.— P. 1 — (Topics in Current Physics, V. 4).
5. Conrad H., Ertl G., Küppers J., Wane S. W.— Phys. Rev. Lett., 1979, v. 42, p. 1082.
6. Feuerbacher B., Willis R. F.— J. Phys. Ser. C, 1976, v. 9, p. 169.  
Feuerbacher B., Fitton R.— Цит. в <sup>4</sup> сб.— P. 151.
7. Photoemission and Electronic Properties of Surfaces/Ed. B. Feuerbacher, R. Fitton, R. F. Willis.— N. Y.: J. Wiley and Sons, 1978.
8. Гомоюнова М. В.— ЖТФ, 1977, т. 47, с. 673.
9. Ertl G., Küppers J. Low Energy Electron and Surface Chemistry.— Weinheim; Verlag Chemie, 1974.
10. Electron and Ion Spectroscopy of Solids/Ed. L. Fiermans, J. Vennik, W. Dekeyser. N. Y.: Plenum Press, 1978.
11. Гомоюнова М. В.— ЖТФ, 1976, т. 46, с. 1137.
12. Шульман А. Р., Фридрихов С. А. Вторично-эмиссионные методы исследования.— М.: Наука, 1977.
13. Den Boer M. L., Cohen P. I., Park R. L.— Surf. Sci., 1978, v. 70, p. 643; J. Vac. Sci. and Technol., 1978, v. 15, p. 502.
14. Петров Н. Н., Аброян И. А. Диагностика поверхности с помощью ионных пучков.— Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1977.
15. Plummer E. W., Gadzuk J. W., Penn D. R.— Phys. Today, 1975, v. 28, No. 4, p. 63.  
Gadzuk J. W., Plummer E. W.— Rev. Mod. Phys., 1973, v. 45, p. 487.
16. Зигбан К., Норлинг К. и др. Электронная спектроскопия.— М.: Мир, 1971.
17. Eastman D. E., Grobman W. D.— Phys. Rev. Lett., 1972, v. 46, p. 1327.  
Роув Э., Уинвер Дж.— УФН, 1978, т. 126, с. 269.  
Kunz C.— Цит. в <sup>7</sup> сб.— P. 501.
18. Hagstrum H. D.— Phys. Rev. 1966, v. 150, p. 495; J. Vac. Technol., 1975, v. 12, p. 7.
19. Петров Н. Н.— В кн. Диагностика поверхности ионными пучками: Тезисы лекций Всесоюзного совещания-семинара.— Ужгород, 1977.— С. 118.
20. Grant J. T., Hooker M. P., Springer R. W., Haas T. W.— J. Vac. Sci. and Technol., 1975, v. 12, p. 481.
21. Дорожкин А. А.— Цит. в <sup>19</sup> сб.— С. 133.  
Дорожкин А. А., Крысов Г. А., Петров А. А., Петров Н. Н.— ЖТФ, 1978, т. 48, с. 526.
22. Grocheweld K. O., Mann R., Meckbach W., Spohr R.— Vacuum, 1975, v. 25, p. 9.
23. Estrup P. J., McRae E. G.— Surf. Sci., 1971, v. 25, p. 1,  
Prutton M.— Vacuum, 1972, v. 22, p. 563.
24. Наумов А. Г.— УФЖ, 1978, т. 23, с. 1587.
25. Pendry J. B. Low Energy Electron Diffraction — Lnd.: Academic Press, 1974.
26. Kirschner J., Staib P.— Phys. Lett. Ser. A, 1973, v. 42, p. 335.
27. Бажанова Н. П., Фридрихов С. А.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1976, т. 40, с. 2575.  
Бажанова Н. П., Ершова Т. П., Кораблев В. В., Фридрихов С. А.— В кн. III Всесоюзный симпозиум по вторичной и фотоэлектронной эмиссии.— М.: ИРЭ АН СССР, 1978.— С. 68.  
Бажанова Н. П., Фридрихов С. А., Замчихин Е. М.— Ibid.— С. 70.  
Румянцев В. В.— Ibid.— С. 66.  
Бажанова Н. П.— ФТТ, 1979, т. 21, с. 305.

28. Jach T., Di Stefano T. H.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1979, v. 19, p. 2831.
29. McRae E. G., Caldwell E. G., Caldwell C. W.— *Surf. Sci.*, 1978, v. 74, p. 285; v. 78, p. 518.
30. Propst F. W., Piper T. C.— *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1967, v. 4, p. 53.
31. Ibach H.— *Phys. Rev. Lett.*, 1971, v. 27, p. 253; *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1972, v. 9, p. 713.
32. Ibach H., Hopster H., Sexton B.— *Appl. Surf. Sci.*, 1977, v. 1, p. 1.
33. Raether H.— *Springer Tracts Mod. Phys.*, 1965, v. 38, p. 84.  
Ritchie— *Surf. Sci.*, 1973, v. 34, p. 1.
34. Bauer E.— *Vacuum*, 1972, v. 22, p. 539.
35. Gerlach R. L., Houston J. E., Park N. L.— *Appl. Phys. Lett.*, 1970, v. 16, p. 179.  
Gerlach R. L., Tipping D. W.— *Rev. Sci. Instrum.*, 1971, v. 42, p. 151.
36. Коваль И. Ф., Крынько Ю. Н., Мельник П. В., Находкин Н. Г., Гойса С. Н.— *ФТТ*, 1977, т. 19, с. 1681.  
Коваль И. Ф., Мельник П. В., Находкин Н. Г., Гойса С. Н.— *ФТТ*, 1978, т. 20, с. 3070.
37. Powell P. W.— *Appl. Surf. Sci.*, 1979, v. 2, p. 439.
38. Lander J. J.— *Phys. Rev.*, 1953, v. 91, p. 1382.
39. Harris L. A.— *Gen. Electric Res. Develop. Rept. Ser. C*, 1967, v. 67, p. 201.  
Weber R. E., Peria W. T.— *J. Appl. Phys.*, 1967, v. 38, p. 4355.
40. Митягин А. Ю., Черевачкий Н. Я., Дворянкин В. Ф.— *Изв. АН СССР. Сер. «Неорганические материалы»*, 1971, т. 7, с. 2121.  
Кораблев В. В. Электронная оже-спектроскопия.— Л.: Политехн. ин-т, 1973.  
Протопопов О. Д. Методы электронной спектроскопии.— М.: Институт радио-техники и электроники, 1977.
41. Gerlach R. L.— *Surf. Sci.*, 1972, v. 28, p. 648.
42. Kirschner J., Losch W.— *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1977, v. 14, p. 1173.  
Kirschner J.— *Цит. в 4 сб.*— Р. 59.
43. Артамонов О. М., Комолов С. А.— *Радиотехн. и электрон.*, 1976, т. 21, с. 1924.  
Комолов С. А., Chadderton L. T.— *Surf. Sci.*, 1979, v. 90, p. 359.  
Комолов С. А.— *ЖТФ*, 1979, т. 49, с. 2361.  
Комолов С. А., Пигулевский А. Ф.— *ФТТ*, 1979, т. 21, с. 3618.
44. Willis R. F.— *Phys. Rev. Lett.*, 1975, v. 34, p. 670.  
Willis R. F., Feuerbacher B.— *Surf. Sci.*, 1975, v. 53, p. 144.  
Willis R. F., Feuerbacher B., Fitton B.— *Sol. State Comm.*, 1976, v. 18, p. 185.  
Willis R. F., Feuerbacher B., Christensen N. E.— *Phys. Rev. Lett.*, 1977, v. 38, p. 1087.  
Christensen N. E., Willis R. F.— *Sol. State Commun.*, 1978, v. 25, p. 721.  
Willis R. F., Christensen N. E.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1978, v. 18, p. 5140.
45. Best P. E.— *Phys. Rev. Lett.*, 1975, v. 34, p. 674; *Phys. Rev. Ser. B*, 1976, v. 14, p. 606.
46. Lang B.— *Surf. Sci.*, 1978, v. 72, p. 226; 1979, v. 80, p. 38. *Solid State Commun.*, 1979, v. 31, p. 303.
47. Артамонов О. М., Терехов С. Н.— *ФТТ*, 1979, т. 21, с. 1102.  
Артамонов О. М., Болотов Б. Б., Комолов С. А., Молочнова Е. Г., Смирнов О. М.— *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1979, т. 43, с. 516.
48. Madey T. E., Yates Y. T.— *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1972, v. 8, p. 525.  
Menzel D.— *Surf. Sci.*, 1975, v. 47, p. 370.  
Knotek M. L., Feibelman P. J.— *Phys. Rev. Lett.*, 1978, v. 40, p. 964.  
Frachy R., Menzel D.— *Ibid.*, 1979, v. 43, p. 865.
49. Brundle C. R.— *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1974, v. 11, p. 212.
50. Maden H. H.— *Ibid.*, 1976, v. 13, p. 228.  
Neave J. H., Joyce B. A.— *J. Phys. Ser. D*, 1977, v. 10, p. 243.  
Joynner R. M., Rickman J.— *Surf. Sci.*, 1977, v. 67, p. 951.  
Braun P., Farber W., Betz G.— *Vacuum*, 1977, v. 27, p. 103.  
Danielson L. R., Dresser M. J., Donaldson E. E., Sandstrom D. R.— *Surf. Sci.*, 1978, v. 71, p. 615.
51. Плешивцев Н. В. Катодное распыление.— М.: Атомиздат, 1968.  
Черепин В. Т., Васильев М. А. Вторичная ионно-ионная эмиссия металлов и сплавов. Киев: Наукова думка, 1975.  
Векслер В. И. Вторичная ионная эмиссия.— М.: Наука, 1978.
52. Palmberg P. W.— In: *Electron Spectroscopy*/Ed. D. A. Shirley.— Amsterdam; London: North-Holland, 1972; *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1972, v. 9, p. 160.

53. Венер Г.— Цит. в<sup>3</sup> сб.— С. 18.  
Morabito J. M.— Thin Sol. Films, 1973, v. 19, p. 21.
54. Beardin J. A., Burr A. F.— Rev. Mod. Phys., 1967, v. 39, p. 125.
55. Sevier K. D. Low Energy Spectrometry — N. Y.: J. Wiley and Sons, 1972.
56. Shirley D. A., Martin R. L., Kowalczyk S. P., McFeely F. R., Ley L.— Phys. Rev. Ser. B, 1977, v. 15, p. 544.
57. Auger P.— C.R. Ac. Sci., 1925, t. 180, p. 1939.  
Парилкс Э. С. Эффект Оже.— Ташкент: Фан, 1969.
58. Gallon T. E., Mattchew J. A. D.— Phys. Stat. Sol., 1970, v. 41, p. 343.  
Fiermans L., Vennik J.— Surf. Sci., 1973, v. 35, p. 42.  
Matthew J. A. D., Komninog Y.— Ibid., 1975, v. 53, p. 716.  
Salmeron M., Baro A. M., Rojo J. M.— Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 13, p. 4348.  
Citrin P. H., Rowe J. E., Christman S. B.— Ibid., 1977, v. 14, p. 2642.  
Yafet Y., Walson R. E.— Ibid., p. 895.
59. Chang C. C.— Surf. Sci., 1971, v. 25, p. 53.
60. Palmberg P. M., Riash G. E., Weber R. E., McDonald N. C.— In: Handbook of Auger Spectroscopy — Edina: PEI, 1976.
61. Kowalczyk S. P., Ley L., McFeely F. R., Pollak P. A., Shirley D. A.— Phys. Rev. Ser. B, 1977, v. 9, p. 381.  
Larkins F. P.— J. Phys. Ser. C, 1977, v. 10, p. 2453.
62. Hoogewijs R., Fiermans L., Veenik J.— Surf. Sci., 1977, v. 69, p. 273.
63. Powell C. J.— Ibid., 1974, v. 44, p. 29.  
Penn D. R.— J. Electron Spectr., 1976, v. 9, p. 29.
64. Seach M. P.— Surface and Interface Analysis.— 1979.— V. 1, p. 2.
65. Fraser W. A., Florio J. V., Delgass W. N., Robertson W. D.— Surf. Sci., 1973, v. 36; p. 661; Rev. Sci. Instrum., 1973, v. 44, p. 1490.
66. Carber W. J., Schwetzer G. K., Carlson T. A.— J. Electron Spectr., 1974, v. 5, p. 827.  
Holm R., Torp S.— Ibid., 1976, v. 6, p. 139.  
Schofield J. H.— Ibid., 1976, v. 8, p. 129.  
Woodruff P. R., Torop L., West J. B.— Ibid., 1977, v. 12, p. 133.  
Brillson J. L., Ceasar G. P.— Surf. Sci., 1976, v. 53, p. 457.  
Evans S., Pritchard R. G., Thomas J. M.— J. Phys. Ser. C, 1977, v. 10, p. 2483.
67. Poweel C. J.— J. Vac. Sci. and Technol., 1976, v. 13, p. 219; Rev. Mod. Phys., 1976, v. 48, p. 58.  
Palmberg P. W.— J. Vac. Sci. and Technol., 1976, v. 13, p. 214.  
Chang C. C.— Surf. Sci. 1975, v. 48, p. 9.  
Martin A. D.— J. Phys. Ser. D., 1975, v. 8, p. 2074.  
Pons F., LeHericy J., Langeron J. P.— Surf. Sci., 1977, v. 69, p. 547, 565.  
Hall P. M., Morabito J. M.— C.R.C. Crit. Rev. Sol. State and Mat. Sci., 1978, v. 8, p. 53; Surf. Sci., 1979, v. 83, p. 391.
68. Митягин А. Ю., Орлова Г. А.— ФТТ, 1976, т. 16, с. 2803.  
Митягин А. Ю., Пантелеев В. В., Черевачкий Н. Я.— Радио-техн. и электрон., 1976, т. 21, с. 585.  
Горелик В. А.— Электрон. пром., 1978, вып. 11—12, с. 47.  
Запороженко В. И.— Ibid., с. 36.
69. Bishop H. E.— Brit. J. Appl. Phys., 1967, v. 18, p. 703.  
Holloway P. H.— Surf. Sci., 1977, v. 66, p. 703.  
Gallon T. E.— J. Phys. Ser. D., 1972, v. 5, p. 822.  
Smith D. M., Gallon T. E.— Ibid., 1974, v. 7, p. 151.  
Goto K., Ishikawa K., Koshikawa T., Shimizu T.— Appl. Phys. Lett., 1974, v. 24, p. 358; Surf. Sci., 1975, v. 47, p. 477.  
Vrakking J. J., Meyer F.— Ibid., 1975, v. 47, p. 50.  
Jablonski A.— Ibid., 1978, v. 74, p. 621.  
Крынько Ю. Н., Мельник П. В., Находкин Н. Г.— Изв. АН СССР, Сер. физ., 1976, т. 50 с. 2505.  
Канченко В. А., Крынько Ю. П., Мельник П. В., Находкин Н. Г.— ФТТ, 1978, т. 20, с. 250.
70. Fadley C. S.— J. Electron Spectr., 1974, v. 5, p. 725.  
Holloway P. H.— Ibid., 1979, v. 7, p. 215.  
Janssen A. P., Harland C. J., Vanables J. A.— Surf. Sci., 1977, v. 62, p. 277.
71. Stern R. M.— Rev. Phys. Appl., 1974, t. 9, p. 374.

- Allie G., Blank E., Dufayard D., Stern R. M.— *Surf. Sci.*, 1974, v. 46, p. 188.  
 Rusch T. M., Ellis W. P.— *Appl. Phys. Lett.*, 1975, v. 26, p. 44.  
 Chang C. C.— *Ibid.*, 1977, v. 31, p. 304.
72. Кораблев В. В., Майоров А. А.— Цит. в <sup>27</sup> сб.— С. 105.
  73. Гомоюнова М. В., Заславский С. Л., Пронин Н. И.— *Ibid.*— С. 1095; ФТТ, 1978, т. 20, с. 2788, 3645.
  74. Holland B. W., McDonnell L., Woodruff D. P.— *Sol. State Comm.*, 1972, v. 11, p. 991.  
 McDonnell L., Woodruff D. P., Holland B. W.— *Surf. Sci.*, 1975, v. 51, p. 245.
  75. Zehner D. M., Noonan J. R., Jenkins L. H.— *Sol. State Comm.*, 1975, v. 18, p. 483; *Phys. Lett. Ser. A*, 1977, v. 62, p. 266.  
 Noonan J. R., Zehner D. M., Jenkins L. N.— *Surf. Sci.*, 1976, v. 69, p. 731.  
 Allie G., Blank E., Dufayard D.— *Ibid.*, 1976, v. 57, p. 293.  
 Matsudaira T., Onchi M.— *Ibid.*, 1978, v. 74, p. 684.
  76. Weeks S. P., Liebsch A.— *Ibid.*, 1977, v. 62, p. 197.
  77. Gomati M. M., Prutton M.— *Ibid.*, 1978, v. 72, p. 485.
  78. MacDonald L., Waldrop J. R.— *Appl. Phys. Lett.*, 1971, v. 19, p. 315.
  79. Кораблев В. В., Чепарухин В. В. Сканирующие электронные пучки в исследовании твердого тела.— Л.: Политехн. ин-т, 1978.
  80. Gomati M. M., Janssen A. P., Prutton M., Venables J. A.— *Surf. Sci.*, 1979, v. 85, p. 305.  
 Janssen A. P., Venables J. A.— *Ibid.*, 1978, v. 74, p. 351.
  81. Hovland C. T.— *Appl. Phys. Lett.*, 1977, v. 30, p. 274.
  82. Van Oostrom A.— *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1976, v. 13, p. 224.  
 Кузнецов А. А., Протопопов О. Д.— *Электрон. пром.*, 1978, вып. 11—12, с. 59.
  83. Wittmack K.— *Surf. Sci.*, 1979, v. 89, p. 668.
  84. Nowiski R. S., Wang I.— *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1978, v. 15, p. 235.
  85. Davisson C. J., Germer L. K.— *Phys. Rev.*, 1927, v. 30, p. 705.
  86. Митягин А. Ю., Дворянкин В. Ф.— *Кристаллография*, 1967, т. 12, с. 1112.  
 Дьюк К. Б.— В кн. Новое в исследовании поверхности твердого тела. Вып. 2—М.: Мир., 1977.— С. 68.  
 Трейси Д. К.— *Ibid.*— С. 83.  
 Jona F.— *Surf. Sci.*, 1977, v. 68, p. 204; *J. Phys. Ser. C*, 1978, v. 11, p. 4271.
  87. Van Hove M. A., Tong S. Y.— In: *Surface Crystallography by LEED*.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1979.
  88. Ипатова И. И., Князев Ю. Э., Субашнев А. В.— В кн. Проблемы физики полупроводников.— Л.: ФТИ АН СССР, 1979.— С. 102.
  89. Большов Л. А., Напартович А. П., Наумовец А. Г., Федорус А. Г.— *УФН*, 1977, т. 122, с. 125.
  90. Henzler M.— Цит. в <sup>4</sup> сб.— Р. 117.
  91. Gadzuk J. W.— *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1974, v. 11, p. 275; *Phys. Rev. Ser. B*, 1974, v. 10, p. 5030; *Surf. Sci.*, 1975, v. 53, p. 132.
  92. Liebsch A.— *Phys. Rev. Lett.*, 1974, v. 32, p. 1203; 1977, v. 38, p. 248.  
 Liebsch A.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1976, v. 13, p. 544.  
 Lee P. A.— *Ibid.*, p. 5261.
  93. Smith K. J., Anderson J., Lapeyre G. J.— *Phys. Rev. Lett.*, 1976, v. 37, p. 1081.  
 Apai G., Webner P. S., Williams R. S., Stohr J., Shirley D. A.— *Ibid.*, p. 1497.  
 Plummer E. W., Gustafsson T.— *Science*, 1977, v. 198, p. 165.  
 Davenport J. W.— *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1978, v. 15, p. 433.
  94. Li C. H., Tong S. Y.— *Phys. Rev. Lett.*, 1978, v. 40, p. 46; v. 42, p. 901; *Phys. Rev. Ser. B*, 1979, v. 9, p. 1769.
  95. Tong S. Y., Van Hove M. A.— *Sol. State Comm.*, 1976, v. 19, p. 543.  
 Tong S. Y., Stoner N.— *J. Phys. Ser. C*, 1978, v. 11, p. 3511.  
 Li C. H., Lubinsky A. H., Tong S. Y.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1978, v. 17, p. 3128.  
 Woodruff D. P., Norman D., Holland B. W., Smith N. V., Farrell H. H., Traum M. M.— *Phys. Rev. Lett.*, 1978, v. 41, p. 1130.  
 Norman D., Farrell H. H., Traum M. M., Smith N. V., Woodruff D. P., Holland B. W., Wolfson M. S., Seabury C. W., Purtell R. J., Merril R. P., Rhodin T. N.— *Surf. Sci.*, 1979, v. 89, p. 51.

- Kanski J., Ilver L., Nilsson P. O.— Sol. State Comm., 1978, v. 26, p. 339.
96. Stern E. A.— J. Vac. and Sci. and Technol., 1977, v. 14, p. 461.
  97. Kevan C. D., Rosenbalatt D. H., Denley D. R., Lu B. C., Shirley D. A.— Phys. Rev. Ser. B., 1979, v. 20, p. 4133.  
Williams G. P., McCerina F., Govern I. T., Lapeyre G. J.— Sol. State Comm., 1979, v. 31, p. 15.
  - Stohr J.— J. Vac. Sci. and Technol., 1979, v. 16, p. 37.
  98. Bianconi A., Bachrach R. Z., Hagstrom S. B. M., Flodström S. A.— Phys. Rev. Ser. B, 1979, v. 19, p. 2837.  
Flodström S. A.— Ibid., p. 3878.
  - Bianconi A., Bachrach R. Z.— Phys. Rev. Lett., 1979, v. 42, p. 104.
  - Citrin P. H., Eisenberger P., Hewitt R. C.— Ibid., 1978, v. 41, p. 309; Surf. Sci., 1979, v. 89, p. 28.
  - Peterson L. G., Kono S., Hall N. F. T.— Phys. Rev. Lett., 1979, v. 42, p. 1545.
  - Fadley C. S., Kono S., Petersson L. G., Goldberg S. M., Hall N. F. T., Loyd J. T. L., Hussain Z.— Surf. Sci., 1979, v. 89, p. 52.
  99. Kono S., Fadley C. S., Hall N. F. T., Hussain Z.— Phys. Rev. Lett., 1978, v. 41, p. 117.
  100. Woodruff D. P.— Surf. Sci., 1975, v. 53, p. 538.  
Gadzuk J. W.— Ibid., 1976, v. 60, p. 76.
  - Matsudaira T., Nishijima M., Onchi M.— Ibid., 1976, v. 64, p. 651.
  - Aberdam D., Baudoing R., Blanc E., Gaubert C.— Ibid., 1978, v. 71, p. 279.
  - White S. J., Woodruff D. P., McDonnell L.— Ibid., 1978, v. 72, p. 77.
  101. Elam W. T., Cohen P. I., Roelfs L., Park R. L.— Appl. Surf. Sci., 1978, v. 2, p. 639.
  102. Froitzheim H., Ibach H., Lehwald S.— Phys. Rev. Lett., 1976, v. 36, p. 1549; Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 14, p. 1362;  
Adnot A., Carelste J. D.— Phys. Rev. Lett., 1979, v. 39, p. 209; Surf. Sci., 1979, v. 74, p. 109.
  - Erley W., Wagner H., Ibach H.— Ibid., 1979, v. 80, p. 612.
  - Anderson S.— Sol. State Comm., 1976, v. 20, p. 229; 1977, v. 21, p. 75, 183; Surf. Sci., 1979, v. 79, p. 385; Chem Phys. Lett., 1978, v. 55, p. 185.
  - Anderson S., Pendry J. B.— Ibid., 1978, v. 71, p. 75.
  - Backx C., Feuerbacher B., Fitton B., Willis R. F.— Phys. Lett. Ser. A, 1977, v. 60, p. 145; Surf. Sci., 1977, v. 63, p. 193.
  - Backx C., Willis R. F., Feuerbacher B., Fitton B.— Ibid., 1977, v. 68, p. 516.
  - Demuth J. E., Ibach H.— Ibid., 1978, v. 78, p. L238; 1979, v. 85, p. 365.
  - Hopster H., Ibach H.— Ibid., 1978, v. 77, p. 109.
  - Lehwald S., Erley W., Ibach H., Wagner H.— Chem. Phys. Lett., 1979, v. 62, p. 360.
  - Ibach H., Lehwald S.— J. Vac. Sci. and Technol., 1978, v. 15, p. 407.
  103. Froitzheim H., Ibach H., Lehwald S.— Surf. Sci., 1977, v. 63, p. 56.
  104. Ho W., Willis R. F., Plummer E. W.— Phys. Rev. Lett., 1978, v. 40, p. 1463.  
Willis R. F., Ho W., Plummer E. W.— Surf. Sci., 1979, v. 80, p. 593.
  105. Ibach H., Bruchman D.— Phys. Rev. Lett., 1978, v. 41, p. 959.
  106. Allan G.— Surf. Sci., 1979, v. 85, p. 37.
  107. Mills D. L.— Ibid., 1975, v. 48, p. 59.  
Newns D. M.— Phys. Lett. Ser. A, 1977, v. 60, p. 461.
  108. Agrawal B. K., Diafari-Rouhani B., Dobzyncki L.— Surf. Sci., 1979, v. 89, p. 446.
  109. Shirley D. A.— Chem. Phys. Lett., 1972, v. 16, p. 220.
  110. Shirley D. A.— J. Vac. Sci. and Technol., 1975, v. 12, p. 280.
  111. Williams A. R., Lang N. D.— Phys. Rev. Lett., 1978, v. 40, p. 954.
  112. Koopmans T.— Physica (Utl), 1934, v. 1, p. 104.
  113. Ley L., Kowalczyk S. P., McFeely F. R., Pollak R. A., Shirley D. A.— Phys. Rev. Ser. B, 1973, v. 8, p. 2392.  
Watson R. E., Perlman M. L., Herbst J. F.— Ibid., 1976, v. 13, p. 2358.
  - Hoogewijs R., Fiermans L., Vennik J.— Chem. Phys. Lett., 1976, v. 37, p. 87.
  - Kowalczyk S. P., Ley L., McFeely F. R., Pollak R. A.,

- Shirley D. A.—Phys. Rev. Ser. B, 1974, v. 9, p. 381.  
 Matthew J. A. D.—J. Phys. Rev. Ser. C, 1975, v. 8, p. L136.
114. Gadzuk J. W.—Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 14, p. 2267.
  115. Citrin P. H., Thomas T. D.—J. Chem. Phys. 1972, v. 57, p. 4446.  
 Starostin N. V., Ganin V. A.—Opt. Spectr., 1974, v. 37, p. 635.
  116. Sawatzky G. A., Post D.—Phys. Rev. Ser. B, 1979, v. 20, p. 1546.
  117. Brundle C. R.—J. Electron Spectr., 1974, v. 5, p. 291.
  118. Citrin P. H., Wertheim G. K., Baer Y.—Phys. Rev. Lett., 1978, v. 41, p. 1425.
  119. Brundle C. R.—Surf. Sci., 1975, v. 48, p. 99.  
 Fuggle J. C., Menzel D.—Ibid., 1975, v. 53, p. 21.  
 Menzel D.—Изв. в 7 сб.—P. 381.  
 Joyner R. W.—Surf. Sci., 1977, v. 63, p. 291.
  120. Yates J. T., Madey T. E., Erickson N. E.—Ibid., 1974, v. 43, p. 257.  
 Worley C. D., Erickson N. E., Madey T. E., Yates J. T. Jr.—J. Electron Spectr., 1976, v. 9, p. 355.  
 Joyner R. W., Roberts M. W.—Chem. Phys. Lett., 1974, v. 28, p. 246.
  121. Furuyama M., Kishi K., Ikeda S.—J. Electron Spectr., 1978, v. 13, p. 59.
  122. Gumhalter B., Newns D. M.—Phys. Lett. Ser. A, 1975, v. 53, p. 137;  
 1976, v. 57, p. 423.  
 Gadzuk J. W.—Surf. Sci., 1977, v. 67, p. 77.
  123. Lang N. D., Williams A. R.—Phys. Rev. Ser. B, 1977, v. 16, p. 2408.  
 Schonhammer K., Gunnarsson O.—Sol. State Comm., 1977, v. 23, p. 691.
  124. Gadzuk J. W., Doniach S.—Surf. Sci., 1978, v. 77, p. 427.
  125. Gadzuk J. W.—Ibid., 1979, v. 86, p. 516.
  126. Fuggle J. C., Umbach E., Menzel D., Wandelt K., Brundle C. R.—Sol. State Comm., 1978, v. 27, p. 65.
  127. Wertheim G. K., Walker L. R.—J. Phys. Ser. F, 1976, v. 6, p. 2297.  
 Steiner P., Hochst H., Hufner S.—Phys. Lett., Ser. A, 1977, v. 61, p. 410.  
 Hufner S., Wertheim G. K., Wernick J. H.—Sol. State Comm., 1975, v. 17, p. 417.
  128. Lundqvist B. I.—Phys. kondens. Mater., 1969, Bd. 9, S. 236.  
 Bradshaw A. M., Wyrobisch W.—J. Electron Spectr., 1975, v. 7, p. 45.
  129. Pardee J., Mahan G. D., Eastman D. E., Pollack R. A., Ley L., Feely F. R., Kowalczyk S. R., Shirley D. A.—Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 11, p. 3614.  
 Steiner P., Hochst H., Hufner S.—Phys. Lett. Ser. A, 1977, v. 61, p. 410.  
 Penn D. R.—Phys. Rev. Lett., 1977, v. 38, p. 1429.
  130. Fuggle J. C., Madey T. E., Steinkilberg M., Menzel D.—Chem. Phys. Lett., 1975, v. 33, p. 233.  
 Umbach E., Fuffe J. C., Menzel D.—J. Electron Spectr., 1977, v. 10, p. 15.
  131. Bradshaw A. M., Domeke W., Cederbaum L. C.—Phys. Rev. Ser. B, 1977, v. 16, p. 1480.  
 Datta A., Newns D. M.—Phys. Lett., Ser. A, 1976, v. 59, p. 326.
  132. Rowe J. E.—Sol. State Comm., 1974, v. 15, p. 1505; Appl. Phys. Lett., 1974, v. 25, p. 576.  
 Ludeke R., Esaki L. E.—Phys. Rev. Lett., 1974, v. 33, p. 653.  
 Freitzheim H., Ibach H.—Surf. Sci., 1975, v. 47, p. 783.
  133. Legare P., Maire G., Carriere B., Deville J. P.—Ibid., 1977, v. 68, p. 348.
  134. Foulías C. D., Rawlings K. J., Hopkins B. J.—Chem. Phys. Lett., 1979, v. 68, p. 81.
  135. Steiner P., Reiter R. J., Hochst H., Hufner S., Fuggle J. C.—Phys. Lett. Ser. A, 1978, v. 66, p. 229.  
 ThM van Attekum P. M., Trooster J. M.—J. Phys. Ser. C, 1978, v. 8, p. L169.
  136. Fowler R. H., Nordheim L.—Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1928, v. 119, p. 173.
  137. Добрецов Д. Н., Гомоюнова М. В. Эмиссионная электроника.—М.: Наука, 1966.
  138. Plummer E. W., Gadzuk J. W.—Phys. Rev. Lett., 1970, v. 25, p. 1493.
  139. Gadzuk J. W.—Phys. Rev., 1970, v. 1, p. 2120.
  140. Plummer E. M., Young R. D.—Ibid., 1988.
  141. Gurney R. W.—Ibid., 1935, v. 47, p. 1935.

142. Duke C., Alferieff M.— J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 923.
143. Добрецов Л. Н.— ФТТ, 1965, т. 7, с. 3200.
144. Plummer E. M., Bell A. E.— J. Vac. Sci. and Technol., 1972, v. 9, p. 583.
145. Wacławski B. J., Plumer E. W.— Phys. Rev. Lett., 1972, v. 29, p. 789; J. Vac. Sci. and Technol., 1973, v. 10, p. 292.
- Feuerbacher B., Fitton B.— Phys. Rev. Lett., 1972, v. 29, p. 1639.
146. Demuth J. E., Eastman D. E.— Ibid., 1974, v. 32, p. 1123.
147. Eastman D. E., Cachion J. K.— Ibid., 1971, v. 27, p. 1520.
- Eastman D. E.— Sol. State Comm., 1972, v. 10, p. 933.
- Hagstrum H. D., Becker G. E.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1972, v. 331, p. 395.
- Brundle C. R., Roberts M. W.— Ibid., p. 383.
- Berker M., Evanst E. L., Thomas J. M.— Chem. Phys. Lett., 1973, v. 18, p. 423.
- Madey T. E., Yates J. Y., Erickson N. E.— Ibid., 1973, v. 19, p. 487.
148. Бенца В. М., Вилесов Ф. И.— Хим. выс. энергий, 1967, т. 1, с. 436.
- Акимов И. А., Бенца В. М., Вилесов Ф. И., Теренин А. Н.— ДАН СССР, 1967, т. 172; с. 371; Phys. Stat. Sol., 1967, v. 30, p. 771.
149. Menzel D.— J. Vac. Sci. and Technol., 1975, v. 12, p. 313.
- Demuth J. E., Eastman D. E.— Ibid., 1976, v. 13, p. 283.
- Pierce D. T.— Acta Electronica, 1975, v. 18, p. 1.
150. Interactions on Metal Surfaces/Ed. R. Gomer, N. Y.: Springer-Verlag, 1975.
151. Surf. Sci., 1979, v. 80, p. 89.
152. The Physical Basis for Heterogeneous Catalysis/Ed. E. Drauglis, R. I. Jaffee — N. Y., Lnd., Plenum Press, 1975.
153. Madix R. J.— J. Vac. Sci. and Technol., 1976, v. 13, p. 253; Surf. Sci., 1979, v. 89, p. 540.
- Somorjai G. A.— Ibid., p. 496.
- Ertl G.— Цит. в <sup>10</sup> сб.— P. 144.
154. Holmes M. W., King D. A., Inglfield J. E.— Phys. Rev. Lett., 1979, v. 42, p. 394.
- Holmes M. W., Inglsfield J. E.— Surf. Sci., 1979, v. 89, p. 133.
155. Veng S.-L., Gustafsson T., Plummer E. W.— Phys. Rev. Lett., 1977, v. 39, p. 822.
156. Horn K., Scheffler M., Bradshaw A. M.— Phys. Rev. Lett., 1978, v. 46, p. 822.
- Bradshaw A. M., Scheffer M.— J. Vac. Sci. and Technol., 1978, v. 16, p. 447.
- Jacobi K., Muschwitz Cv.— Sol. State Comm., 1978, v. 26, p. 477.
- Horn K., Bradshaw A. M., Herrmann K., Batra I. P.— Ibid., 1979, v. 31, p. 257.
- Scheffler M., Horn K., Bradshaw A. M., Kambe K.— Surf. Sci., 1979, v. 80, p. 347.
- Hofmann P., Muschwitz Cv., Horn K., Jacobi K., Bradshaw A. M., Kambe K.— Ibid., 1979, v. 89, p. 327.
157. Horn K., Bradshaw A. M., Jacobi K.— Surf. Sci., 1978, v. 72, p. 749.
158. Davenport J. W.— Phys. Rev. Lett., 1976, v. 36, p. 945; J. Vac. Sci. and Technol., 1978, v. 15, p. 433.
159. Lapeyre G. J., Andersson J., Smith R. J.— Surf. Sci., 1979, v. 89, p. 304.
160. Bisi O., Calandra C., Manghi F.— Sol. State Comm., 1977, v. 23, p. 249.
- Gay J. G., Smith J. R., Arlinghaus F. J.— Phys. Rev. Lett., 1977, v. 38, p. 561.
- Kerner G. P., Ho K. M., Cohen M. L.— Ibid., 1978, v. 40, p. 1593.
- Noguera C., Spanjaard D.— Phys. Rev. Ser. B, 1978, v. 17, p. 697.
- Kawajiri K., Hermanson J., Schwalm W.— Sol. State Comm., 1978, v. 25, p. 303.
- Laks B., Gilve C. E. T.— Ibid., p. 40.
- Inglesfield J. E.— J. Phys. Ser. C, 1978, v. 11, p. L69.
- Pandey K. C.— J. Vac. Sci. and Technol., 1978, v. 15, p. 440.
161. Louie S. G., Ho K. M., Chelikowsky J. R., Cohen M. L.— Phys. Rev. Ser. B, 1977, v. 15, p. 5627.
162. Haas T. W., Grant J. T., Dooley G. J.— J. Appl. Phys., 1972, v. 43, p. 1853.

163. Houston J. E.— J. Vac. Sci. and Technol., 1975, v. 12, p. 255.  
Madden H. H., Houston J. E.— J. Appl. Phys., 1976, v. 47, p. 3011;  
Sol. State Comm., 1977, v. 21, p. 1081; J. Vac. Sci. and Technol., 1977, v. 14,  
p. 412.
164. Tagle J. A., Sàez V. M., Rojo J. N., Salmeron M.— Surf. Sci.,  
1978, v. 79, p. 77.
165. Madden H. H., Houston J. E.— Bull. Am. Phys. Soc. 1978, v. 23,  
p. 335.
166. Houston J. E., Lagally M. E., Moore G.— Sol. State Comm., 1977,  
v. 21, p. 875.
167. Madden H. H., Zehner D. M., Noonan J. R.— Phys. Rev. Ser. B,  
1978, v. 17, p. 3074.
168. Sawatzky G. A.— Phys. Rev. Lett., 1977, v. 39, p. 504.
169. Cini M.— Sol. State Comm., 1977, v. 25, p. 681; Phys. Rev. Ser. B, 1978, v. 17,  
p. 2788.
170. Feibelman P. J., McGuire E. J., Pandey K. C.— Ibid., 1977,  
v. 15, p. 2202.  
Feinbelman P. J., McGuire E. J.— Ibid., 1978, v. 17, p. 690.
171. Feibelman P. J., McGuire E. J., Pandey K. C.— Ibid., 1977,  
v. 16, p. 5499.
172. Jennison D. R.— Ibid., 1978, v. 18, p. 6865.
173. Jennison D. R.— Phys. Rev. Lett., 1978, v. 40, p. 807.
174. Jennison D. R.— Phys. Rev. Ser. B, 1978, v. 18, p. 6996.
175. Cini M.— Ibid., 1978, v. 17, p. 2486.
176. Rojo J. M., Baro A. M.— J. Phys. Ser. C, 1976, v. 6, p. L543.
177. Roberts E. D., Weightman P., Johnson C. E.— Ibid., 1975, v. 8,  
p. L301.  
Antonides E., Janse E. C., Sawatzky S. A.— Phys. Rev. Ser. B,  
1977, v. 15, p. 1699, 4599.
178. Yin L., Adler L., Tsang T., Chen H. M., Crasomann B.—  
Phys. Lett. Ser. A, 1973, v. 46, p. 113.
179. Baro A. M., Salmeron M., Rojo J. M.— J. Phys. Ser. F, 1975, v. 5,  
p. 820.
180. Weightman P., McGilp J. F., Johnson C. E.— J. Phys. Ser. C,  
1976, v. 9, p. L585.
181. Gallon T. E., Nuttall J. D.— Surf. Sci., 1975, v. 53, p. 698.
182. Basset B. J., Gallon T. E., Prutton M., Matthew J. A. D.—  
Ibid., 1972, v. 33, p. 213.
183. Pessa M., Vuoristo A., Vulli M., Aksela S., Voynnen J.,  
Rantala T., Aksela H.— Phys. Rev. Ser. B, 1979, v. 20, p. 3115.
184. Yin L., Tsang T., Adler L.— Phys. Lett. Ser. A, 1976, v. 57,  
p. 193.
185. Weightmann P.— Sol. State Comm., 1979, v. 31, p. 347.
186. Katayama T., Kobayashi K. L. I., Shiraki Y.— Surf. Sci., 1979,  
v. 89, p. 549.
187. Bagchi A., Duke C. B.— Phys. Rev. Ser. B, 1972, v. 5, p. 2784.  
Porteus J. O., Faith W. N.— Ibid., 1973, v. 8, p. 491.  
Wendelken J. F.— Ibid., 1976, v. 13, p. 5230.
188. Froitzheim H., Ibach H., Mills D. L.— Ibid., 1975, v. 11,  
p. 4980.
189. Wendelken J. F., Zehner D. M.— Surf. Sci., 1978, v. 71, p. 178.
190. Kupperts J.— Ibid., 1973, v. 36, p. 53.  
Guillot C., Lecante J., Riwan R.— Vide, 1973, t. 164, p. 79.
191. Doyen G., Ertl G.— Surf. Sci., 1974, v. 43, p. 197.  
Netzer F. P., Matthew J. A. D.— Ibid., 1975, v. 51, p. 352.  
Netzer F. P., Wille R. A., Matthew J. A. D.— Sol. State Comm.,  
1977, v. 21, p. 97.  
Papp H., Pritchard J.— Surf. Sci., 1975, v. 53, p. 371.  
Chesters M. A., Hopkins B. J., Winton R. I.— Ibid., 1976, v. 59,  
p. 46.  
Elhiney G., Papp H., Pritchard J.— Ibid., 1976, v. 54, p. 617.  
Papp H.— Ibid., 1977, v. 63, p. 182.  
Bader S. D., Blakely J. M., Friddle R. J., Panosh R. L.—  
Ibid., 1978, v. 74, p. 405.
192. Sakisaka Y., Akimoto K., Nishiyima M., Onchi M.— Sol.  
State Comm., 1979, v. 29, p. 121.
193. Ohtani S., Terada K., Murata Y.— Phys. Rev. Lett., 1974, v. 32,  
p. 415.

- Ballu Y., Lecante J., Rousseau H.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1976, v. 14, p. 201.
- Benndorf C., Egert B., Keller G., Thieme T.— *Surf. Sci.*, 1978, v. 74, p. 216.
- Benndorf C., Egert B., Keller G., Seidel H., Thieme T.— *Ibid.*, 1979, v. 80, p. 287.
194. Rowe J. E., Ibach H.— *Phys. Rev. Lett.*, 1973, v. 31, p. 102.
- Rowe J. E.— *Sol. State Comm.*, 1974, v. 15, p. 1505.
- Rowling R. J., Hopkins B. J., Foulías C. D.— *Surf. Sci.*, 1978, v. 77, p. 561.
195. Netzer F. P., Matthew J. A. D.— *Sol. State Comm.*, 1979, v. 29, p. 209.
196. Rubloff J. W.— *Ibid.*, 1978, v. 26, p. 523.
197. McRae A. U., Müller K., Lander J. J., Morrison J., Phillips J. C.— *Phys. Rev. Lett.*, 1968, v. 22, p. 1048.
- Thomas S., Haas T. W.— *Sol. State Comm.*, 1972, v. 11, p. 193.
- Andersson S., Jostell U.— *Surf. Sci.*, 1974, v. 46, p. 625; *Farad. Disc. Chem Soc.*, 1975, v. 60, p. 255.
- Schröder W., Holzl J.— *Sol. State Comm.*, 1977, v. 24, p. 777.
- Lindgren S. A., Wallden L.— *Ibid.*, 1978, v. 25, p. 13.
- Sidorski Z., Zuber S., Polanski I.— *Surf. Sci.*, 1979, v. 80, p. 626.
198. Benninghoven A.— *Surf. Sci.*, 1975, v. 53, p. 596.
- Verner H. W.— Цит. в <sup>7</sup> сб.— P. 324; цит. в <sup>180</sup> сб.— P. 324.
199. Ageev V. N., Ionov N. I.— *Prog. Surf. Sci.* V. 5, p. 1/Ed. S. G. Davison.— *Lnd.: Pergamon Press*, 1975.
200. Madey T. E., Yates Y. T.— *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1972, v. 8, p. 525.
- Menzel D.— *Surf. Sci.*, 1975, v. 47, p. 370.
- Knotek M. L., Feibelman P. J.— *Phys. Rev. Lett.*, 1978, v. 40 p. 964.
201. Cashion J. K., Mees J. L., Eastman D. E., Simpson J. A., Kuyatt C. E.— *Rev. Sci. Instrum.*, 1971, v. 42, p. 1670.
202. Samson J. A. R.— *Ibid.*, 1976, v. 47, p. 859.
203. Baer Y., Busch Y., Coln P.— *Ibid.*, 1975, v. 46, p. 466.
204. Wagner C. D.— *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1978, v. 15, p. 1137.
205. Афанасьев В. П., Явор С. Я.— *ЖТФ*, 1975, т. 45, с. 1137.
- Фридрихов С. А. Энергоанализаторы и монохроматоры для электронной спектроскопии.— Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1978.
206. Roy D., Carrette J. D.— Цит. в <sup>4</sup> сб.— P. 13.
207. Протопопов О. Д., Машинский Ю. П.— Энергоанализаторы оже электронной спектроскопии.— *Обзоры по электронной технике*. Сер. 7. Вып. 4. 1976.
- Козлов П. Г. Современные проблемы электронной спектроскопии.— М.: Атомиздат, 1978.
208. Frotzheim H., Ibach H., Schwald S.— *Rev. Sci. Instrum.*, 1975, v. 46, p. 1325.
209. Taylor N. J.— *Vacuum*, 1969, v. 19, p. 575.
210. Grant J. T., Haas T. W., Houston J. E.— *Surf. Sci.*, 1974, v. 42, p. 1.
- Grant J. T., Haas T. W.— *Ibid.*, 1974, v. 44, p. 672.
- Houston J. E.— *Rev. Sci. Instrum.*, 1974, v. 45, p. 897.
- Pocker D. J.— *Ibid.*, 1977, v. 48, p. 74.
- Ramaker D. E., Murday J. S., Turner N. H.— *J. Electron Spectr.*, 1979, v. 17, p. 45.
211. Le Gressus C., Massignon D., Sopizet R.— *C. R. Ac. Sci. Ser. B*, 1975, t. 280, p. 439.
212. Auer R. E.— *Rev. Sci. Instrum.*, 1972, v. 43, p. 666.
213. Arsenault H. H., Marmet P.— *Ibid.*, 1977, v. 48, p. 512.
214. Gobeli G. W., Allen F. G., Kane F. O.— *Phys. Rev. Lett.*, 1964, v. 12, p. 94.
215. Williams P. M., Batchner P., Wood J., Jacobi K.— *Phys. Rev.*, 1976, v. 14, p. 3215.
216. Schleuter M., Cohen M. L.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1978, v. 17, p. 716.
- Larsen P. K., Smith N. V., Schluter M., Farrel H. H., Ho K. M., Cohen M. L.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1978, v. 17, p. 2612.
217. Hermanson J.— *Sol. State Comm.*, 1977, v. 22, p. 9.
218. Weeks S. P., Plummer E. M.— *Ibid.*, 1977, v. 24, p. 695.
219. Scheffer M., Kambe K., Forsmann F.— *Ibid.*, 1978, v. 25, p. 93.
220. Anderson J., Lapeyre G. J., Smith R. J.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1978, v. 17, p. 2136.

- 221. Gustfsson T., Plummer E. W.— Цит. в <sup>7</sup> сб.— P. 363.
- 222. Smith R. J., Anderson J., Lapeyre G. J.— Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 37, p. 1081.
- 223. Allyn C. L., Gustafsson T., Plummer E. W.— Chem. Phys. Lett., 1977, v. 47, p. 127.
- 224. Allyn C. L., Gustafsson T., Plummer E. W.— Sol. State Comm., 1978, v. 28, p. 85.
- 225. Allyn C. L., Gustafsson T., Plummer E. M.— Ibid., 1977, v. 24, p. 531.
- 226. Jacobi K., Scheffler M., Kambe K., Forstman F.— Ibid., 1977, v. 22, p. 17.
- 227. Rhodin T., Capehart T. W.— Surf. Sci., 1979, v. 89, p. 337.
- 228. Rowe J. E., Margaritondo G., Christman S. B.— Phys. Rev. Ser. B., 1977, v. 16, p. 1581.
- 229. Mehta M., Fadley C. S.— Phys. Rev. Lett., 1977, v. 39, p. 1569.