

537.533

**ДЕСОРБЦИЯ, СТИМУЛИРОВАННАЯ
ЭЛЕКТРОННЫМИ ВОЗБУЖДЕНИЯМИ****В. Н. Агеев, О. П. Бурмистрова, Ю. А. Кузнецов**

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

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	389
2. Экспериментальная техника и методы исследования	390
2.1. Методы регистрации ионной компоненты ДСЭВ. 2.2. Прямые измерения ДСЭВ нейтральных частиц.	
3. Основные экспериментальные закономерности ДСЭВ	395
4. Механизм ДСЭВ	398
4.1. Одноэлектронные возбуждения. 4.2. Многоэлектронные возбуждения. 4.3 Зависимость сечения ДСЭВ от концентрации адсорбата. 4.4. Роль вторичных электронов в ДСЭВ.	
5. Применение ДСЭВ для изучения процессов на поверхности твердого тела	410
6. Заключение	415
Список литературы	416

1. Введение. Облучение поверхности твердого тела электронами или фотонами может сопровождаться десорбцией заряженных и нейтральных частиц: положительных и отрицательных ионов, атомов и молекул в основном и возбужденном состоянии. Десорбция может происходить как в результате термического нагрева облучающим потоком поверхности твердого тела, так и в результате прямого перехода потенциальной энергии электронного возбуждения в кинетическую энергию десорбирующихся частиц. В дальнейшем будет обсуждаться только десорбция, непосредственно стимулированная электронными возбуждениями (ДСЭВ), исследованию которой в последние годы уделяется все возрастающее внимание [1, 2]. Это связано с необходимостью понимания механизма этого явления для решения многих фундаментальных вопросов физики и химии поверхности, а также с той важной ролью, часто отрицательной, которую играет ДСЭВ в современной технике и при разработке количественных методов анализа поверхности.

Явление ДСЭВ наблюдается во многих электровакуумных приборах, в которых используются электронные и фотонные потоки, причем часто трудно разделить их вклад в десорбцию, так как облучение поверхности твердого тела электронами может вызвать образование фотонов и наоборот. В частности, ДСЭВ может повышать давление остаточных газов в вакуумных приборах, например, загрязнять водородную плазму в термоядерных реакторах, приводить к ошибочным измерениям давления ионизационными манометрами, быть причиной появления ложных пиков в масс-спектрах, инициировать вакуумный пробой, увеличивать число многоэлектронных сцинтилляций в электронно-оптических преоб-

разователях, усиливать деградацию различных эмиттеров электронов и т. д. [3–6]. ДСЭВ может существенно изменять состав поверхности твердого тела, когда для ее анализа используется облучение электронами или фотонами, как это имеет место в наиболее широко используемых в настоящее время методах электронной спектроскопии, электронной микроскопии и дифракции электронов [7, 8]. Соответственно, это явление необходимо иметь в виду для корректного использования этих методов. Возбуждение электронной подсистемы поверхности может возникать в результате лазерного воздействия, бомбардировки ионами и даже в процессе механического разрушения твердого тела, и, следовательно, ДСЭВ может играть важную роль в эрозии поверхности при этих процессах [9, 10]. В частности, ДСЭВ может быть причиной деградации зеркал в лазерной оптике [9] и эмиссии ионов во вторично-ионной масс-спектрометрии [10].

С другой стороны, ДСЭВ является прямым методом диагностики радиационной стойкости поверхности твердого тела при возбуждении ее электронной подсистемы. Понимание природы этого явления может способствовать выяснению механизма образования дефектов в объеме твердого тела при распаде электронных возбуждений и соответственно указать пути повышения радиационной стойкости материалов [11–13]. Очень важно, что с помощью ДСЭВ можно получать прямую информацию о параметрах движения десорбирующихся частиц, что исключительно важно для восстановления по данным эксперимента отталкивательных потенциалов и их изменения в процессе релаксации.

Так как механизм ДСЭВ связан с электронными переходами на поверхности, исследование ДСЭВ необходимо для дальнейшего развития теории хемосорбции и гетерогенного катализа — явлений, обусловленных перераспределением электронной плотности между адсорбированными частицами и поверхностью адсорбента [14–17].

Знание закономерностей ДСЭВ необходимо также для разработки научных основ электронной и рентгеновской литографии — важнейших процессов в современной микроэлектронике [8, 18, 19].

Уже сегодня методы анализа поверхности, основанные на ДСЭВ, позволяют получать уникальную информацию о направлении связи адсорбированных частиц с поверхностью, о геометрической структуре адсорбированных молекул и временах жизни электронных возбуждений на поверхности [18–21]. Особенно следует отметить, что эти методы являются наиболее «поверхностными» из всех методов диагностики поверхности, так как позволяют анализировать частицы только в верхнем монослойном слое.

Хотя исследования ДСЭВ ведутся уже на протяжении нескольких десятилетий, только в последние годы достигнут значительный прогресс в понимании механизма этого явления. В его основе лежит электронное возбуждение адсорбционной связи, соответствующее отталкивательному перераспределению электронной плотности между адсорбированной частицей и поверхностью. Лимитирующей стадией десорбции является релаксация электронного возбуждения, которая может возратить десорбирующуюся частицу на поверхность.

Явлению ДСЭВ посвящено значительное число обзоров [14, 22–25], поэтому в настоящем обзоре основное внимание будет уделено работам, имеющим, с нашей точки зрения, наибольшее значение для понимания механизма ДСЭВ, и для использования ДСЭВ при изучении различных процессов на поверхности, а также работам, появившимся после опубликования последних обзоров.

2. Экспериментальная техника и методы исследования. Для изучения ДСЭВ существуют две принципиальные возможности: 1) прямая

регистрация десорбирующихся частиц; 2) детектирование изменений каких-либо свойств поверхности в процессе ее облучения: работы выхода [26, 27], выхода ионов при ДСЭВ [28–30], величины оже-пиков [7, 31–33], интенсивности рефлексов картин дифракции медленных электронов [34]. Естественно, что первая возможность является более перспективной, так как позволяет непосредственно исследовать свойства десорбирующихся частиц, однако из-за малости поперечных сечений ДСЭВ для ее реализации необходима достаточно сложная специальная аппаратура, позволяющая регистрировать малые ионные токи. Вторая возможность, хотя и реализуется экспериментально, значительно проще, не позволяет получать однозначные сведения о ДСЭВ, так как свойства поверхности могут изменяться при облучении не только в результате десорбции частиц, но и в результате диссоциации адсорбированных молекул [35], разупорядочения адсорбированного слоя [36] и перехода частиц в новые адсорбционные состояния [23].

Однако, если этими процессами можно пренебречь и поперечное сечение десорбции Q не зависит от концентрации адсорбированных частиц, то величина Q может быть найдена из зависимости изменения величины какой-либо характеристики адсорбированного слоя β от времени t облучения поверхности потоком v согласно соотношению $\ln \beta = -vQt$.

2.1. Методы регистрации ионной компоненты ДСЭВ. Рассмотрим методы прямой регистрации. Наиболее простой способ изучения десорбции положительных ионов связан с использованием полусферического энергоанализатора с задерживающим электрическим полем [28, 37, 38], который позволяет измерять энергетические распределения десорбирующихся ионов, отсекал электроны, рассеянные мишенью, и ионы, образованные в результате ионизации газа в объеме прибора. Анализ десорбирующихся ионов по массе обычно производится с помощью масс-спектрометров. Для регистрации положительных ионов использовались секторные магнитные статические масс-спектрометры [39, 40], квадрупольные масс-анализаторы [41, 42] и времяпролетные масс-спектрометры [3, 43, 44], а для детектирования отрицательных ионов — секторные магнитные статические масс-спектрометры [45, 46] и квадрупольные масс-спектрометры [47, 48]. Масс-спектрометры обладают высокой чувствительностью, особенно в режиме счета отдельных ионов, однако, из-за узкого угла входа ионов в масс-спектрометр и потерь ионов при прохождении масс-спектрометра измерение абсолютных поперечных сечений десорбции с их помощью вызывает значительные трудности. Времяпролетные масс-спектрометры особенно удобны, когда необходимо одновременно регистрировать ионы в широком диапазоне масс, а квадрупольные — при анализе ионов в широком диапазоне энергий.

Для анализа ионов как по массе, так и по энергии, а также для определения абсолютного выхода ионов удобно совмещать масс-спектрометры с полусферическими энергоанализаторами с задерживающим электрическим полем [49, 50]. Схема такого устройства приведена на

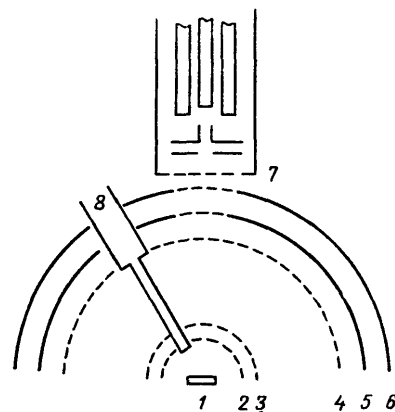


Рис. 1. Схема масс-спектрометра, совмещенного с задерживающим электрическим полем [50]. 1 — мишень, 2–4 — сетки, 5 — коллектор ионов, 6 — экран, 7 — квадрупольный масс-спектрометр, 8 — электронная пушка

рис. 1 [50]. Малая часть ионного тока через отверстие в ионном коллекторе проходит в масс-анализатор и анализируется по массе. Если мишенью служит лента, то для улучшения однородности задерживающего электрического поля можно использовать полуцилиндрическую систему электродов. Это повышает разрешение анализатора по нормальной составляющей энергии (в плоскости перпендикулярной к оси цилиндров), однако не дает информации о тангенциальной составляющей вдоль ленты [51].

Для анализа ионов по энергии использовались дисперсионные энергоанализаторы, в частности, типа цилиндрического зеркала [52], имеющие высокое разрешение и чувствительность. Однако при использовании таких анализаторов трудно определить абсолютный выход ионов. В некоторых работах энергоанализ ионов с помощью энергоанализатора с цилиндрическим зеркалом совмещался либо с анализом ионов в магнитном поле [53], либо с анализом ионов по времени пролета [54], что позволяло получать данные о массе ионов.

При анализе распределения ионов по энергии необходимо учитывать контактную разность потенциалов между мишенью и задерживающим ионы электродом или входной щелью энергоанализатора, а также неоднородность их поверхностей по работе выхода. Контактная разность потенциалов приводит к смещению энергораспределения по шкале энергий, а неоднородность поверхности электродов по работе выхода может изменять форму энергораспределения в области малых энергий [21].

Важное значение имеет равномерность облучения поверхности электронами и фотонами. Неоднородность интенсивности облучения по поверхности мишени может приводить к сложным кинетическим зависимостям десорбции, к неправильным оценкам поперечных сечений и, в частности, к кажущейся зависимости сечений от концентрации адсорбированных частиц [55, 56]. Дополнительные трудности возникают при исследовании фотостимулированной десорбции (ФСД), для возбуждения которой удобно использовать синхротронное излучение, позволяющее получать интенсивные потоки фотонов с плавно изменяющейся энергией квантов. В области порога ФСД необходимо учитывать возможность возбуждения десорбции с помощью гармоник основной частоты излучения, которые обычно присутствуют в потоках на выходе монохроматора [57], а при измерении выхода ионов от энергии фотонов следует знать зависимость интенсивности потока фотонов от их энергии. Для учета этих эффектов развиты специальные методы [58].

Угловые распределения ионов при ДСЭВ могут быть получены либо путем усиления ионных потоков с помощью микроканальных пластин и визуализации пространственного распределения ионных токов на флуоресцирующем экране [59], либо путем измерения пространственного распределения ионных токов с помощью перемещаемых относительно образца детекторов ионов с узкой входной апертурой [60, 61] или наоборот — вращения образца вместе с источником облучения относительно детектора [62]. Главным достоинством аппаратуры второго типа является ее способность измерять относительные интенсивности ионных токов в зависимости от угла, повышать отношение сигнал/шум с помощью стробирующей техники, а также определять массу и энергию десорбирующихся ионов при использовании в качестве детекторов ионов масс-спектрометров и энергоанализаторов.

Кроме того, в этом варианте измерений не требуется сжимать картину угловых распределений, как это делается в первом варианте при больших полярных углах десорбции ионов из-за ограниченности размеров микроканальных пластин. Однако использование этой техники требует значительного времени для получения полной картины угловых распределений ионов. Большие времена облучения мишени могут при-

водить к изменению состояния адсорбированного слоя за время эксперимента, поэтому желательно сопоставление угловых распределений, полученных обоими методами.

2.2. Прямые измерения ДСЭВ нейтральных частиц сталкиваются со значительными трудностями, и поэтому корректные исследования нейтральной компоненты ДСЭВ появились только в последние годы. Это связано с тем, что хотя поперечные сечения ДСЭВ нейтральных частиц в десятки и более раз превышают поперечные сечения ДСЭВ ионов, для регистрации нейтралей необходима их предварительная ионизация или возбуждение, а вероятность этих процессов составляет $\sim 10^{-4}$. Соответственно, чувствительность регистрирующего устройства для нейтралей должна быть по крайней мере в 10^4 раз больше, чем в случае ионов. Кроме того, при изучении ДСЭВ нейтральных частиц особенно остро встает задача исключения термодесорбции под влиянием дополнительного нагрева поверхности потоком возбуждающего излучения.

В случае ДСЭВ ионов термодесорбция, как правило, не дает существенного вклада в ионные токи, так как поверхностная ионизация даже щелочных металлов требует нагрева поверхности на несколько сот градусов [63]. Термодесорбция нейтральных частиц, однако, может происходить с заметной скоростью при повышении температуры подложки на несколько десятков градусов. Поэтому мощность возбуждающего излучения должна быть по возможности малой, что, естественно, снижает чувствительность регистрации ДСЭВ нейтралей.

Обычно для контроля постоянства температуры поверхности используются различные температурные датчики, например, термопары. Однако вследствие наличия градиента температуры по поверхности образца и инерционности его установления такой контроль недостаточно эффективен. Более надежно о влиянии нагрева поверхности облучающим потоком на ДСЭВ можно судить по кинетическим зависимостям десорбирующего потока нейтралей [64] или их энергетическим и угловым распределениям [62, 65, 66].

Методы, используемые для регистрации нейтралей, можно разбить на две группы: 1) основанные на ионизации частиц; 2) связанные с регистрацией возбужденных нейтральных частиц.

Наиболее широко используемым методом ионизации нейтральных частиц при ДСЭВ является ионизация электронным ударом в источниках ионов масс-спектрометров [62, 65–73], относительно которых мишени располагаются в области прямой видимости. Благодаря узкой входной апертуре источников ионов, вращая мишень и источник облучения поверхности, с помощью масс-спектрометров можно исследовать угловые распределения десорбирующихся нейтралей [62, 66], а по времени пролета нейтралей от мишени до источника ионов — их энергетические распределения [65, 66, 73]. Для выделения сигнала нейтралей при ДСЭВ из фона частиц остаточного газа с одинаковым отношением массы к заряду используется амплитудная модуляция облучающего потока с синхронным детектированием сигнала на выходе масс-спектрометра [62, 65–67, 69–71]. При регистрации радикалов важно осуществлять однопролетный режим регистрации, так как радикалы могут взаимодействовать с газом, адсорбированным на внутренних стенках, вызывая увеличение давления. Для уменьшения этого эффекта оказалось полезным использование специальной стеклянной камеры в области источника масс-спектрометра [62, 65–67]. Отсутствие мер для подавления этого эффекта в ранних работах могло привести к тому, что наблюдавшееся в них увеличение давления при ДСЭВ могло быть результатом вторичных процессов [6, 74, 75]. Главным недостатком данного метода регист-

рации нейтралей является его относительно низкая чувствительность из-за малой вероятности ионизации частиц электронами в газовой фазе.

Чувствительность регистрации можно существенно повысить (до 10^4 раз), если использовать для ионизации нейтралей детекторы на основе поверхностной ионизации [64]. Недостатком этого метода ионизации является его селективность, так как высокая эффективность ионизации достигается только для веществ с низким потенциалом ионизации, таких, как, например, щелочные и щелочноземельные металлы и их соединения, а также для веществ с большим сродством к электрону, таких, как например, галогены [76].

Ионизация нейтралей может осуществляться с помощью лазера, причем в этом случае можно получать информацию о вращательных состояниях десорбирующихся молекул и их кинетической энергии [77–79]. Учитывая резонансный характер фотонной ионизации и большую интенсивность лазерного излучения, можно полагать, что этот способ ионизации в дальнейшем может оказаться высоко эффективным и позволит получать уникальную информацию о состоянии десорбирующихся нейтралей.

Если нейтралы покидают поверхность в возбужденном состоянии, то они могут быть зафиксированы по току выбиваемых из коллектора электронов [38, 80–84] или по спонтанному излучению, сопровождающему их девозбуждение [85–93].

Недостатком первого метода является неопределенность химической природы регистрируемых нейтралей и невозможность регистрации нейтралей с энергией возбуждения меньше работы выхода коллектора. Кроме того, в этом методе возникают осложнения с интерпретацией данных из-за необходимости учета вклада в электронный ток на коллектор от фотоэлектронов [80–82].

Во втором методе о природе нейтралей можно судить по характеру спектра спонтанного излучения. Наблюдаются три типа спектров: дискретные линии свободных атомов, более широкие линии свободных молекул и непрерывная люминесценция твердого тела. Положение спектральных линий позволяет идентифицировать химическую природу десорбирующихся частиц. Спектральные зависимости интенсивности излучения исследуются с помощью монохроматоров, причем для уменьшения вклада излучения от твердого тела [85, 86, 91] и уменьшения доплеровского уширения линий [88, 90] сбор излучения осуществляется под скользящим углом к поверхности мишени. Интенсивность излучения зависит от расстояния до поверхности мишени, причем эта зависимость определяется соотношением между скоростями частиц и их временами жизни в возбужденном состоянии [90, 92, 93]. Анализ спектров возбужденных молекул позволяет определить вклады вращательных и колебательных возбуждений в энергию возбуждения молекул [92, 93]. К недостаткам этого метода детектирования нейтралей следует отнести трудности определения абсолютных значений сечений десорбции возбужденных частиц, а также ограниченность диапазонов энергий возбуждения и времени жизни возбужденных частиц, в которых они могут быть зарегистрированы.

Если нейтралы десорбируются в основном состоянии, то их можно возбуждать с помощью лазера, а затем регистрировать флуоресценцию возбужденных частиц, аналогично тому, как это делается в случае десорбции возбужденных нейтралей [87–91, 94]. Так как возбужденных нейтралей при ДСЭВ значительно меньше, чем нейтралей в основном состоянии [89–91], то вкладом в интенсивность флуоресценции от десорбирующихся возбужденных нейтралей можно пренебречь. Если излучение лазера направляется параллельно плоскости мишени, то флуоресценция будет происходить на частоте излучения лазера (рис. 2) и,

таким образом, можно определить относительный выход нейтралей в зависимости от состояния мишени и параметров воздействующего на нее излучения.

Если излучение лазера направить вдоль пучка десорбирующихся нейтралей (рис. 3), например, с обратной стороны прозрачной мишени, то на флуоресцентном излучении фотонов будет сказываться эффект Доплера, позволяющий исследовать распределение десорбирующихся нейтралей по скоростям [94]. Для регистрации флуоресценции обычно используют фотоэлектронные умножители, а для увеличения отношения сигнала к фону — применяют модуляцию возбуждающего мишень излучения с синхронным детектированием сигнала на выходе фотоумножителя [88—90, 94].

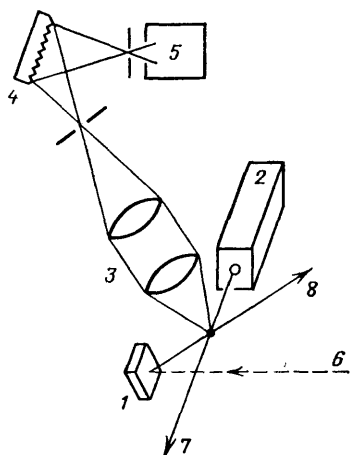


Рис. 2. Схема регистрации флуоресценции, вызванной лазерным облучением, при измерении выхода нейтралей натрия в основном состоянии [94]. 1 — образец, 2 — лазер, 3 — линзы оптической системы, 4 — дифракционный монохроматор, 5 — фотоумножитель, 6 — пучок электронов (или фотонов), 7 — луч лазера, 8 — поток десорбирующихся нейтралей натрия

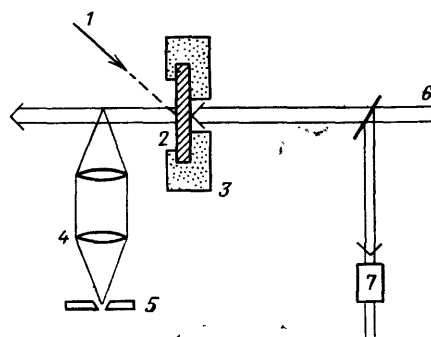


Рис. 3. Схема регистрации флуоресценции, вызванной лазерным облучением, при измерении скоростей нейтралей натрия [89]. 1 — пучок электронов (или фотонов), 2 — образец, 3 — держатель образца, 4 — фокусирующая оптика, 5 — входная щель монохроматора, 6 — луч лазера, 7 — эталонная ячейка для настройки лазера по частоте

3. Основные экспериментальные закономерности ДСЭВ. ДСЭВ наблюдалась с поверхностями с различным типом связи Частиц: ван-дер-ваальсовским [6, 34, 72, 95—97], ковалентным [15, 16, 98—101] и ионным [15, 40, 70, 90, 101—103]. В случае металлической связи ДСЭВ не обнаружена [64]. Были зарегистрированы положительные атомарные и молекулярные ионы O^+ [14, 23], H^+ [14, 23], F^+ [41, 103—105], Cl^+ [57, 103, 106], Cs^+ [40], Na^+ [40, 106, 107], Li^+ [21, 108], Ba^+ [109], N^+ [95, 99], C^+ [95, 110], CO_2^+ [111], CO^+ [14, 23], OH^+ [43, 112, 113], O^{++} [109], F^{++} [103], отрицательные атомарные ионы O^- [45—48, 114], H^- [45, 46, 114] и нейтральные частицы CO [62, 65—67, 79], N_2O [62, 65], N_2 [62, 65], NO [62, 77—79], Cs [40, 64], Na [40, 89, 90, 94], Li [21, 87, 90], He [115], Kr [72], а также возбужденные частицы CO^* [79, 81—84], H^* [73, 88], OH^* [91—93], Li^* [85, 90, 116], Na^* [85, 90, 116].

Количественные характеристики ДСЭВ, а иногда и качественные зависимости существенным образом зависят от типа связи частиц на поверхности и от индивидуальных особенностей десорбирующихся частиц. Однако, тем не менее, можно выделить некоторые общие закономерности ДСЭВ:

1. Величины потоков десорбирующихся частиц пропорциональны потоку возбуждающего излучения [39, 116].

2. Поперечные сечения ДСЭВ малы по сравнению с сечениями ионизации соответствующих частиц в газовой фазе [14, 23] и возрастают с уменьшением энергии связи частиц с поверхностью. Сечение ДСЭВ нейтралей находится в пределах от 10^{-16} см² [14, 23] до 10^{-22} см² [64, 117], а сечение ионов — от 10^{-19} см² [14] до 10^{-25} см² [40].

3. Выход ионов при ДСЭВ обычно не превышает одного процента от выхода нейтралей [14, 15, 23, 40, 66, 88, 101].

4. Выход возбужденных нейтралей в 10^2 – 10^3 раз меньше выхода нейтралей в основном состоянии [90].

5. Зависимости выхода ДСЭВ от энергии возбуждающего излучения имеют отчетливые пороги в области энергий от 5 эВ [68] до 32 эВ [86].

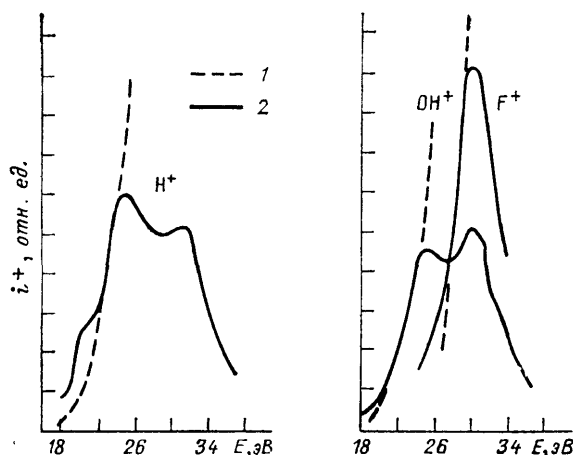


Рис. 4. Зависимости выхода электронно-стимулированной (1) и фотостимулированной (2) десорбции ионов водорода, гидроксидов и фтора с поверхности TiO_2 от энергии электронов и фотонов в области порога [43]

В некоторых случаях на этих зависимостях появляются характерные особенности, соответствующие энергии возбуждения основных уровней атомов, которые обычно лучше проявляются при фотонном, чем при электронном стимулировании десорбции (рис. 4) [112, 118]. Десорбция двухзарядных ионов происходит при энергиях, превышающих энергию ионизации основных уровней [103].

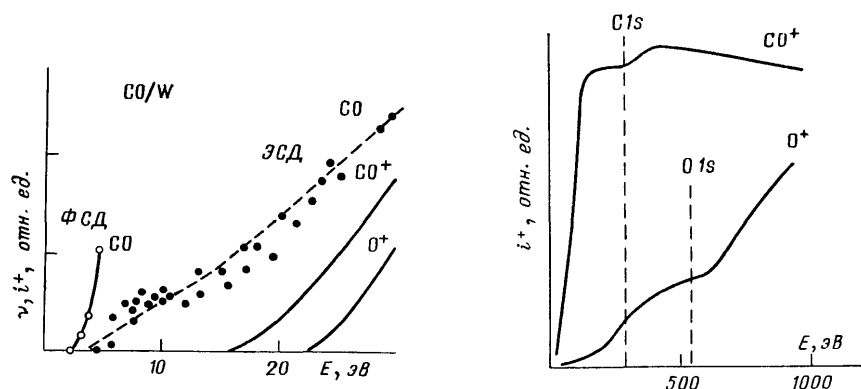


Рис. 5. Зависимости выхода ДСЭВ нейтралей и ионов из адсорбционной системы CO/W от энергии возбуждающих частиц в области порога [99]

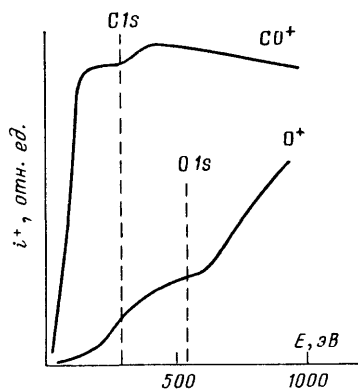


Рис. 6. Зависимости токов ионов CO^+ и O^+ при ДСЭВ из адсорбата окиси углерода на $\text{W}(100)$ от энергии электронов [119]

6. Для систем с ковалентным типом связи пороги появления нейтралей обычно находятся в области энергий возбуждения валентных электронов и ниже значений порогов появления ионов (рис. 5) [99]. На зави-

симостях выхода ионов от энергии могут проявляться особенности, соответствующие ионизации основных уровней [119, 120] (рис. 6) и многоэлектронным возбуждениям [16] (рис. 7).

7. Для систем с ионным типом связи особенности на энергетических зависимостях ДСЭВ ионов и нейтралей одной химической природы обычно совпадают и соответствуют энергиям ионизации основных уровней (рис. 8) [21, 40, 41, 86, 94, 106—108].

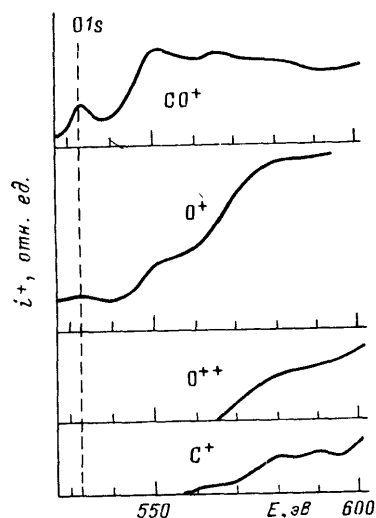


Рис. 7. Выход ионов при фотостимулированной десорбции из адсорбата CO на Ru(001) в зависимости от энергии фотонов вблизи уровня 1s кислорода [16]

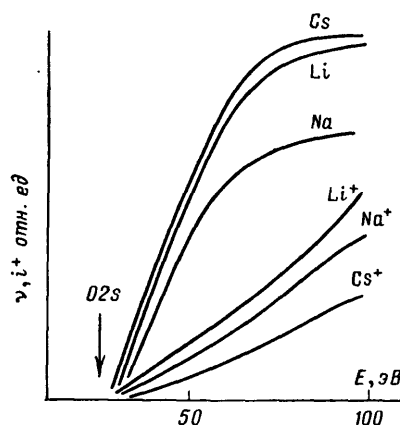


Рис. 8. Зависимости токов ионов и потоков атомов лития, натрия и цезия при ДСЭВ с окисленного вольфрама от энергии электронов [21, 40]

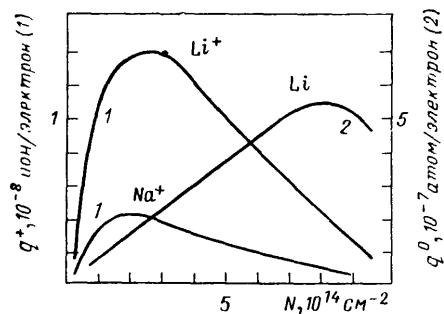


Рис. 9. Зависимости выхода ионов лития и натрия (1) и атомов лития (2) при ДСЭВ с окисленного вольфрама от поверхностной концентрации щелочного металла [21]

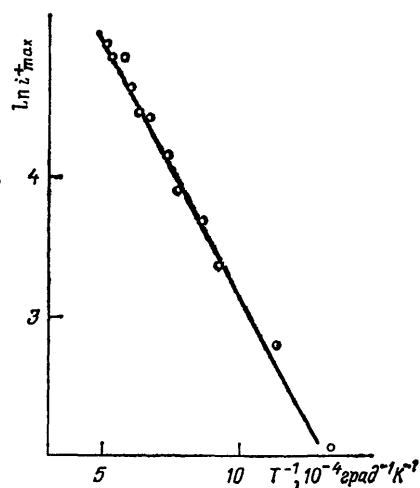


Рис. 10. Зависимость величин максимумов начальных участков кинетических кривых тока ионов O+ при ДСЭВ из адсорбата кислорода на вольфраме от обратной температуры [29]

8. Поперечные сечения десорбции нейтралей в пределах монослоя не зависят от концентрации адсорбированных частиц [40, 64, 72], а поперечные сечения десорбции ионов обычно постепенно уменьшаются с ростом покрытия (рис. 9) [21, 40].

9. Ионы имеют широкие энергетические распределения, достигающие нескольких эВ [15, 47, 73, 106], а энергии нейтралей в основном состоянии не превышают одного эВ [66, 77, 88, 121]. Энергии возбужденных нейтралей близки по величине к энергиям ионов [66, 73, 84, 90].

10. С ростом температуры поверхности выход ионов в системах с ионной связью либо не зависит от температуры, либо убывает [122], а в системах с ковалентной связью растет (рис. 10) [29, 47]. Выход нейтралей в основном состоянии возрастает [34, 89], а возбужденных нейтралей убывает с ростом температуры подложки [88, 89].

11. Для ионов может наблюдаться резкая анизотропия угловых распределений, отражающая симметрию расположения адатомов относительно атомов подложки [24, 123, 124], направленность адсорбционных и внутримолекулярных связей частиц на поверхности [18, 19, 24], при этом диапазон вылета ионов в определенном конусе эмиссии значительно меньше, чем у нейтралей в основном состоянии, который в свою очередь значительно уже, чем у термически десорбирующихся частиц [16, 66]. Угловые распределения возбужденных нейтралей подобны угловым распределениям ионов [16, 83].

12. Для положительных [21, 47, 125, 126] и отрицательных [47] ионов имеет место значительный изотопический эффект, заключающийся в увеличении сечения десорбции легкого изотопа по сравнению с тяжелым. Для нейтралей изотопического эффекта нет [21, 127].

13. Пороги появления ионов, их угловые и энергетические распределения совпадают при стимулировании десорбции электронами и фотонами [43, 57, 106].

4. Механизм ДСЭВ. Прямая передача кинетической энергии электроном, и тем более фотоном, в упругом соударении адсорбированной частице при не слишком больших энергиях не может привести к десорбции последней из-за большого различия масс соударяющихся частиц. Десорбция частиц при облучении поверхности электронами и фотонами имеет много общих закономерностей [43, 57, 106] и является результатом возбуждения электронов, обеспечивающих адсорбционную связь. Процесс десорбции можно условно разбить на следующие этапы: начальное электронное возбуждение, перераспределение электронной плотности между адсорбированной частицей и поверхностью, перемещение адсорбированной частицы вследствие эволюции неравновесного состояния системы, которая может привести к десорбции или возврату частицы на поверхность.

При таком подходе к описанию десорбции за пределами рассмотрения остаются различные механизмы, основанные на статистических моделях перераспределения колебательных степеней свободы между частицами, образующими адсорбционный комплекс.

Начальное электронное возбуждение может происходить как в результате прямого возбуждения валентных электронов в области Франка — Кондона [26, 28], так и в результате ионизации остовных уровней с последующим их оже-распадом [128, 129].

4.1. Одноэлектронные возбуждения. Первая последовательная модель ДСЭВ была основана на одномерном квазиклассическом рассмотрении, аналогичном описанию процесса диссоциативной ионизации молекул в газовой фазе [26, 28]. Однако у молекул в газовой фазе электронное возбуждение может иметь большое время жизни, достаточное для диссоциации, а на поверхности твердого тела электронные возбуждения поглощаются твердым телом. Поэтому сечение десорбции имеет вид

$$Q = Q_v P, \quad (4.1)$$

где Q_b — сечение первичного электронного возбуждения с учетом перераспределения электронной плотности между частицей и поверхностью, P — вероятность ухода частицы с поверхности. Первичное облучение поверхности может вызывать переход системы адсорбированная частица — поверхность из основного состояния $(M+A)$ в ионное (M^-+A^+) или антисвязанное $(M+A)^a$ в области Франка — Кондона (рис. 11). Поперечное сечение этого процесса соизмеримо с сечением аналогичных процессов для молекул в газовой фазе. Попадание частиц на крутые отталкивательные ветви потенциальных кривых в результате электронного возбуждения приводит к удалению частиц от поверхности. Чтобы частица имела возможность покинуть поверхность в виде иона, минимальная энергия электронного возбуждения E_i должна быть

$$E_i \geq E_a + I, \quad (4.2)$$

где E_a — энергия связи частицы с поверхностью, I — потенциал ионизации. Если электрон адсорбированной частицы переходит на уровень Ферми и его энергия переходит в энергию возбуждения системы, то E_i уменьшается на эту величину.

В процессе удаления от поверхности ионы могут захватывать электроны за счет резонансного туннелирования из зоны проводимости металла и оже-нейтрализации. Вероятность десорбции иона можно записать в виде:

$$P^+ = \exp\left(-\int_{x_0}^{\infty} \frac{dx}{v(x)\tau(x)}\right), \quad (4.3)$$

где x_0 — равновесное расстояние адчастицы от поверхности; $v(x)$ — скорость иона в точке x , а $\tau(x) = \tau_0 \exp(ax)$ — время жизни иона на расстоянии x от поверхности. Если кинетическая энергия иона в момент нейтрализации больше энергии притяжения частицы в основном состоянии, т. е. ион прошел некоторое критическое расстояние от поверхности x_k , то будет происходить десорбция нейтральных частиц с вероятностью

$$P = \exp\left(-\int_{x_0}^{x_k} \frac{dx}{v(x)\tau(x)}\right). \quad (4.4)$$

Из сравнения (4.3) и (4.4) следует, что $P^+ < P$ и, следовательно, при одинаковом сечении возбуждения Q_b поперечное сечение десорбции ионов Q^+ должно быть меньше поперечного сечения десорбции нейтралей Q , а так как $P, P^+ < 1$, то Q^+ и Q должны быть меньше сечений ионизации молекул электронами и фотонами в газовой фазе $Q_r \approx 10^{-16} \text{ см}^2$. Действительно, величины Q и Q^+ лежат в диапазоне $10^{-17} \div 10^{-24} \text{ см}^2$, и выход ионов при ДСЭВ меньше выхода нейтралей [14, 25, 130]. Очень малые поперечные сечения ДСЭВ для металлопленочных систем объясняются полной коллективизацией электронов в таких системах и, соответственно, малыми временами жизни возбужденных состояний.

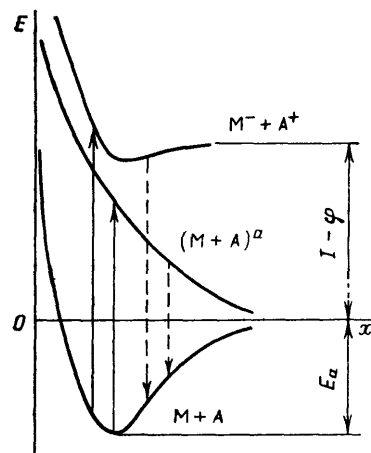


Рис. 11. Диаграмма потенциальной энергии системы металл — адсорбат: $(M+A)$ — основное, $(M+A)^a$ — антисвязанное и (M^-+A^+) — ионное состояния. Стрелками указаны некоторые из возможных переходов

Выражения (4.3) и (4.4) приводят к сильной зависимости поперечных сечений Q^+ и Q от равновесного расстояния адсорбированных частиц от поверхности x_0 , которое определяет эффективность электронного обмена и скорость удаления иона от поверхности. Для Q^+ такая зависимость качественно следует из экспериментальных данных [3, 26], однако для Q существенной зависимости от x_0 не обнаружено [21, 130]. Так как x_0 может заметно увеличиваться с ростом температуры при возбуждении колебательных переходов в системе адсорбат — подложка из-за ангармоничности потенциала взаимодействия и изменения плотности распределения частицы в потенциальной яме, то сечения Q^+ и Q должны возрастать с ростом температуры подложки [51]. Такой эффект наблюдался для ряда адсорбционных систем для десорбции ионов [51, 131].

Модель предсказывает широкие распределения вылетающих ионов и нейтралей по энергии (порядка нескольких эВ) из-за переходов адсорбированных частиц на крутые отталкивательные ветви ионных потенциальных кривых [53]:

$$\frac{di}{dE} = i_e Q_b P^+ |\psi(x(E))|^2 \frac{dx}{dE}, \quad (4.5)$$

где i — ток ионов, i_e — ток электронов, E — кинетическая энергия ионов, $\psi(x(E))$ — колебательная волновая функция адатома. Широкие энергетические распределения для ионов с максимумом наблюдались экспериментально [26, 28, 29, 53], однако в этих работах не учитывалась неоднородность электродов энергоанализаторов по работе выхода, что существенно может исказить вид распределений особенно в низкоэнергетической области. Для нейтралей энергии оказались значительно меньше и протяженность распределений не превышала нескольких десятых эВ [65, 121], что трудно объяснить, если основным процессом образования нейтралей является нейтрализация ионов. Так как $v(x) \sim m^{-1/2}$, где m — масса десорбирующихся частиц, из (4.3) и (4.4) вытекает наличие значительного изотопического эффекта для ДСЭВ, причем для нейтралей он должен быть меньше, чем для ионов. Изотопический эффект обнаружен для ионов благородных газов [34, 72], водорода [125], кислорода [127] и лития [126]. Однако для атомов изотопов кислорода [127] и для атомов щелочных металлов [21] зависимости сечений от массы частиц не обнаружено.

Для описания угловых зависимостей ДСЭВ в рамках данной модели предполагается, что начальное направление вылета частиц совпадает с направлением основного состояния химической связи адчастицы с поверхностью или внутримолекулярной связи в адсорбированной молекуле [132], а ширина конуса их эмиссии определяется колебательной волновой функцией частицы на поверхности [133]. При десорбции ионов с поверхности металла на их траектории движения может влиять потенциал изображения [134, 135], а на вид угловых распределений — также нейтрализация ионов электронами металла [136] и микрорельеф поверхности.

В простейшем случае плоской поверхности и без учета реального отталкивательного терма было показано, что потенциал изображения увеличивает полярный угол Θ десорбции иона, и не изменяет величину азимутального угла [134]:

$$\cos \Theta = \cos \Theta_0 \cdot \left\{ \frac{1 + [V_i/(E - V_i) \cos^2 \Theta_0]}{1 + [V_i/(E - V_i)]} \right\}^{1/2}, \quad (4.6)$$

где Θ_0 — начальный угол десорбции, V_1 — потенциал изображения на равновесном расстоянии (x_0) иона от поверхности, E — кинетическая энергия десорбированного иона. Отсюда следует, что существует критический полярный угол Θ_k начального наклона связи частицы с поверхностью:

$$\Theta_k = \arccos \frac{V_1}{E - V_1}, \quad (4.7)$$

превышение которого делает уход ионов с поверхности невозможным [134, 137]. Скорость нейтрализации экспоненциально уменьшается с ростом расстояния иона от поверхности металла, и, соответственно, роль процесса нейтрализации больше для ионов, вылетающих с большими полярными углами. Поэтому регистрируемые угловые распределения ионов смещаются к меньшим полярным углам [138]. Следовательно, потенциал изображения и нейтрализация ионов у поверхности металла влияют в противоположных направлениях на величину полярного угла углового распределения ионов, компенсируя действие друг друга (рис. 12) [136].

Влияние потенциала изображения на угловые распределения ДСЭВ было качественно подтверждено наблюдавшимся увеличением кинетической энергии ионов H^+ с грани Pt (110) (из конденсированного слоя воды) от центра конуса эмиссии к его краю [73], а также изменением выхода ионов из адсорбированных слоев молекул при введении в слой электроположительных примесей, изменявших угол наклона молекул к поверхности металла [139]. В пользу этого эффекта свидетельствуют также более широкие угловые распределения нейтралей по сравнению с ионами [66].

Воздействие нейтрализации удаляющихся ионов на вид угловых зависимостей выхода ионов и возбужденных нейтралей на опыте было обнаружено в наличии азимутальной асимметрии конусов эмиссии CO^+ и CO^* при десорбции с грани Ni(110) [83, 140]. Вытянутость контура пятна эмиссии вдоль плотно упакованных рядов атомов объясняется зависимостью скорости нейтрализации от атомного рельефа поверхности [141].

Таким образом, модель качественно объясняет основные экспериментальные данные для ионов, хотя количественные оценки затруднены из-за сложности количественного описания зависимости $\tau = \tau(x)$. Однако для нейтралей нет даже качественного согласия с экспериментом. Согласие в последнем случае можно улучшить, если считать, что основным путем образования нейтралей является возбуждение адсорбционной системы в антисвязанное состояние. Кстати, именно к такому выводу приводит квантовомеханическое описание процесса ДСЭВ в рамках данной модели в адиабатическом приближении Борна — Оппенгеймера [142] с учетом неадиабатических поправок [143]. Применение теории рассеяния к ДСЭВ для частиц больших масс дает выражения для поперечных сечений десорбции ионов, аналогичные полученным в полуклассическом рассмотрении [26, 28]. Основное отличие в выводах между полуклассическим и квантовомеханическим рассмотрением сводится к малой вероятности туннелирования электронов из металла к удаляюще-

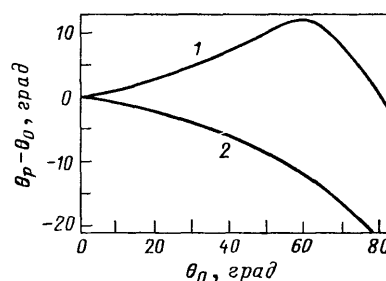


Рис. 12. Воздействие потенциала сил изображения (1) и процессов нейтрализации ионов у поверхности (2) на угловые распределения ионов ДСЭВ в зависимости от начального угла десорбции [136]. θ_p — измеряемый угол десорбции

муся иону, хотя учет неадиабатических поправок приводит к вероятности десорбции нейтрализованных ионов, отличной от нуля [143].

Расчеты, выполненные с помощью квантового формализма для десорбции водорода и кислорода с вольфрама, показали, что учет квантовых эффектов при удалении частиц от поверхности может приводить к уменьшению вероятности ухода частиц на несколько порядков по сравнению с полуклассическим рассмотрением [144].

Более полное квантовомеханическое рассмотрение, учитывающее нерезонансную и резонансную передачу энергии от возбужденной атомной частицы металлу приводит к заключению, что возможны ситуации, когда нейтрализация ионов может приводить и к десорбции нейтралей, а не только к захвату их в основное состояние [145].

Однако описанная модель ДСЭВ не учитывает два важных обстоятельства: очень малые времена жизни одноэлектронных возбуждений ($\sim 10^{-16}$ с) на поверхности металлов по сравнению с временами, необходимыми для удаления частиц от поверхности ($\sim 10^{-14}$ с), и значительно меньшие

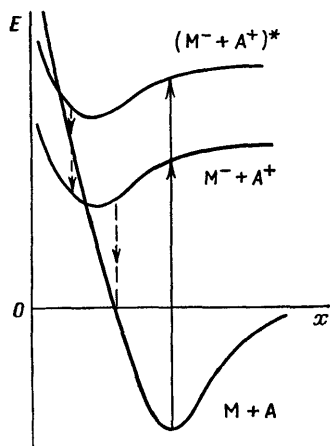


Рис. 13. Диаграмма потенциальной энергии системы металл — адсорбат с учетом изменения радиуса ионов по сравнению с атомами [146]. $(M+A)$ — основное, (M^-+A^+) — ионное, $(M^-+A^+)^*$ — возбужденное ионное состояние

размеры положительных ионов по сравнению с размерами соответствующих атомов. В связи с этим было высказано предположение, что десорбция нейтралей связана с возбуждением адсорбированных частиц в ионное состояние, а десорбция ионов — с возбуждением адсорбированных частиц — в возбужденное ионное состояние [146].

В обоих случаях ионы, образованные при ионизации адсорбированных частиц, первоначально двигаются в направлении поверхности металла под воздействием сил зеркального изображения (рис. 13). В результате нейтрализации ионы могут переходить на отталкивательную ветвь потенциальной кривой основного состояния, и если их энергия в момент нейтрализации больше энергии связи с поверхностью, т. е. ион прошел некоторое критическое расстояние в направлении поверхности, необходимое для получения достаточной кинетической энергии, то должна наблюдаться десорбция

нейтральных частиц. В противном случае частицы вновь возвратятся в основное состояние. Для десорбции ионов требуется два последовательных туннельных перехода электронов. Первый переводит возбужденный ион на отталкивательный терм основного состояния, а второй — в основное ионное состояние. Если энергия нейтрализованного атома больше потенциала ионизации атома, то может произойти десорбция иона после повторной ионизации. Если эта энергия меньше потенциала ионизации, то и возбужденное ионное состояние может привести к десорбции только нейтральных частиц. Так как величина перемещения возбужденных частиц зависит от скорости и соответственно от их массы, то модель предсказывает наличие изотопического эффекта для ДСЭВ, причем для нейтралей этот эффект должен быть меньше, чем для ионов, а для ионов больше, чем в предыдущей модели, из-за необходимости двух последовательных туннельных переходов электронов для их десорбции.

В зависимости от схемы десорбции (движение десорбирующегося иона от поверхности или смещение к поверхности и последующий уход [146]) величина изотопического эффекта различна, и при условии мно-

гократной перезарядки имеет вид [147]

$$\sigma = \frac{P^+(m_2)}{P^+(m_1)} = 1 - \delta \left(\frac{3}{2} F m_1^{1/2} - 1 \right), \quad (4.8)$$

в отличие от $\sigma = 1 - (\delta/2) F m_1^{1/2}$, как следует из [26, 28]. Здесь $\delta = (m_2 - m_1)/m_1$, а $F = F(\tau(x), v(x))$ — функция, зависящая от скорости туннелирования электрона между удаляющейся частицей и подложкой и конкретного вида термов основного и возбужденного состояния системы, определяющих скорость перемещения частицы. Величина изотопического эффекта существенно зависит от параметров лимитирующего десорбцию процесса и хода потенциальных кривых в активной по отношению к перезарядке области. Поэтому для систем, где процесс перезарядки является основным лимитирующим десорбцию процессом, изменение величины изотопического эффекта может способствовать уточнению схемы десорбции и параметров нейтрализации. Квантовомеханическая версия такой схемы десорбции пока отсутствует. В предложенной полуклассической схеме не учитывается уширение электронных уровней адатомов вблизи поверхности металла [16], которое может привести к перекрытию уровней возбужденных состояний, а также возможные потери энергии ионами при отражении от поверхности.

Рассмотренный подход к описанию ДСЭВ включает в качестве первичного процесса одноэлектронное возбуждение адсорбционной связи, изменяющее в основном состоянии валентных электронов адатома. Однако времена жизни таких возбуждений малы из-за сильного электронного обмена частицы с поверхностью металла и, по-видимому, реально такой механизм ДСЭВ возможен для частиц только в слабосвязанных или физически адсорбированных состояниях. Действительно, возможность такого механизма была подтверждена при исследовании десорбции Хе [115] и Кг [72] с грани W (110). Порог появления десорбции этих атомов соответствовал энергии их ионизации, а десорбция ионов не наблюдалась, причем для Кг был обнаружен сильный изотопический эффект. Однако окончательное заключение о справедливости этой модели требует количественного сравнения ее выводов с данными эксперимента.

4.2. Многоэлектронные возбуждения. Более универсальные модели должны включать сложные многоэлектронные возбуждения, обеспечивающие перенос большей энергии и существенно более продолжительное время жизни адсорбированных частиц в возбужденных состояниях, что обеспечивает более высокую эффективность ДСЭВ. Такие модели позволяют объяснить одновременный перенос нескольких электронов между взаимодействующими частицами при наличии значительной доли ионной составляющей связи, а также большие пороги появления ДСЭВ, которые в ряде случаев соответствуют энергии возбуждения основных уровней атомов.

Первая версия такой модели была предложена для соединений с максимальной валентностью [128, 129]: первичный электрон или фотон создает вакансии на основных электронных уровнях катионов и анионов, распад которых происходит за счет межатомных или внутриатомных оже-переходов. Если в результате оже-процесса заряд аниона изменит знак, то последний переходит на отталкивательную ветвь маделунговской потенциальной кривой и получает возможность десорбироваться в результате кулоновского взрыва. На рис. 14 приведена схема межатомного оже-распада в TiO_2 . Так как валентные электроны в основном находятся на ионах кислорода, то дырка на уровне $\text{Ti}(3p)$ может заполняться только через межатомный оже-распад, сопровождающийся уда-

лением, как минимум, двух электронов от иона кислорода, что обеспечивает ему положительный заряд. Десорбция за счет межатомного оже-распада вакансий на остовах катионов может происходить, только если все валентные электроны катионов находятся на анионах, т. е. для соединений с максимальной валентностью. В противоположном случае остовные вакансии катионов будут распадаться с большей эффективностью с помощью внутриатомных

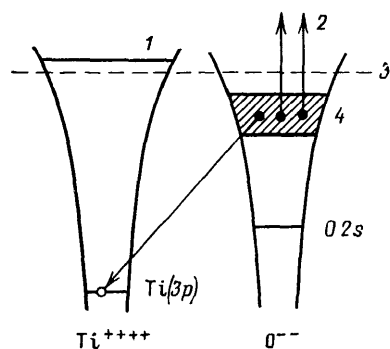


Рис. 14. Схема межатомного оже-распада в TiO₂ [128]. 1 — зона проводимости, 2 — оже-электроны, 3 — уровень Ферми, 4 — валентная зона

с помощью внутриатомных оже-процессов. При рассмотрении десорбции необходимо учитывать кристаллографическую структуру поверхности. Действительно, десорбция катионов возможна только в том случае, если изменение знака заряда отдельного аниона приведет к расталкивающей силе, большей силы связи катиона с другими невозбужденными анионами.

Удаление электронов из анионов требует определенной энергии, которая при оже-распаде вакансий на основном уровне обеспечивается за счет перехода валентного электрона на остовный уровень. Максимальная величина выделяемой при этом энергии

определяется разностью энергий между потолком валентной зоны и вакантным уровнем (см. рис. 14). Этой величиной энергии и определяется порог появления десорбции в рамках данного механизма.

Ионизацию аниона можно рассматривать в две стадии: создание нейтралы, которая слабо связана с подложкой, и последующая ионизация этой нейтралы. Если после заполнения остовой дырки анион превращается в нейтраль, то вся энергия E_m идет на ионизацию нейтралы:

$$E_m \geq I - \phi + E, \quad (4.9)$$

где I — потенциал ионизации нейтралы; ϕ — работа выхода подложки (если энергия первичного электрона при попадании его на уровень Ферми подложки передается нейтралы) и E — кинетическая энергия иона. Если для создания нейтралы необходимо удаление двух электронов из аниона, энергия E_m будет расходоваться согласно соотношению

$$E_m \geq E_g + U + (1 - \phi + E), \quad (4.10)$$

где E_g — ширина запрещенной зоны и U — энергия расталкивания дырок. Анализ экспериментальных значений пороговых энергий появления ДСЭВ для систем с ионным типом связи приводит к хорошему согласию с предсказаниями этой модели [40, 57, 86, 112, 128].

В случае ковалентного типа связи, когда связь осуществляется обобщественными электронами, нет необходимости обеспечения в результате электронного возбуждения значительного переноса заряда между взаимодействующими частицами, который приводил бы к кулоновскому отталкиванию. Для этого достаточно лишь удаление обобщественных электронов. Однако оказалось, что и в случае ковалентного типа связи механизм, связанный с возбуждением остовных уровней, является более эффективным, чем прямое возбуждение валентных электронов. Это является результатом того, что время жизни τ двухдырочных состояний на два порядка больше, чем однодырочных возбужденных состояний [148], как из-за значительного уменьшения размеров атома при двухдырочном возбуждении, так и из-за электростатического расталкивания дырок в пределах ограниченной разрешенной энергии

ческой зоны [149]. Критерием локализации двухдырочного состояния, обеспечивающего эффективную десорбцию при наличии двухдырочной корреляции, является превышение междурычного отталкивания U над величиной некоторого эффективного ковалентного взаимодействия γ [98, 150, 151].

В рамках этого механизма сечение десорбции записывается в следующем виде [150]

$$Q^+ = \sum_i Q_i f_D P(t_k), \quad (4.11)$$

где Q_i — сечение ионизации i -го остоного уровня; f_D — часть актов остоной ионизации, которая через оже-процесс приводит к образованию двух дырок, локализованных в связывающей орбитали; $P(t_k)$ — вероятность того, что обе дырки, созданные в связывающей орбитали в момент времени $t=0$, доживут до времени t_k , необходимого частице, чтобы уйти от поверхности на расстояние x_k , исключающее возможность захвата частицы поверхностью. Для локализованных дырок вид выражения для $P(t_k)$ зависит от времени и параметра γ^2/zU , где z — координационное число решетки. Если $\gamma^2 t/zU < \hbar$, то

$$P \sim \exp\left(-\frac{\gamma^2 \alpha t}{zU \hbar}\right), \quad (4.12)$$

а если $\gamma^2 t/zU \gg \hbar$, то

$$P \sim \beta^{1/2} \left(\frac{zU \hbar}{\gamma^2 t}\right)^3, \quad (4.13)$$

где $\beta = (4\alpha)^4 [\pi^2(1-\alpha)^8]$, а величина α близка к 1/2.

В принципе, двухдырочная локализация может возникать не только в результате оже-распада остоной вакансии, но и в результате оже-переходов типа VVV [152]. Однако такие переходы должны осуществляться при достаточно низких энергиях ионизирующего излучения и приводить к низким порогам появления ДСЭВ, что экспериментально не наблюдается. С другой стороны, и в случае адсорбционных систем с ковалентным типом связи в целом ряде случаев реализовались каналы возбуждения через образование остовных вакансий [67, 119]. Однако до последнего времени модель, основанная на возбуждении остовных вакансий, оставалась незавершенной, так как в основном объясняла наличие высоких значений энергии порогов появления ДСЭВ, но при объяснении величин сечений десорбции, распределений частиц по энергии и изотопического эффекта встречалась с рядом трудностей. Действительно, в предыдущей модели уход ионов с поверхности лимитировался электронным обменом между удаляющейся частицей и поверхностью; однако, для систем со значительной долей ионной составляющей связи процессы нейтрализации не могут играть существенной роли из-за отсутствия в таких системах достаточного количества свободных электронов.

Дальнейшее развитие эта модель получила на основе учета релаксации локального поля поверхности [40]. Основная идея этого подхода заключается в том, что в результате первичного электронного возбуждения происходит перераспределение электронной плотности между адсорбированной частицей и поверхностью таким образом, что адсорбированная частица становится либо ионом, либо нейтралью. Если между ионом и поверхностью возникает отталкивание с энергией $U_1(x) > 0$, ион начинает удаляться от поверхности (рис. 15). В процессе ухода иона от поверхности происходит релаксация пространственного распределения электронной плотности в подложке, в результате чего между ионом

и поверхностью возникает притяжение с энергией $U_2(x') < 0$, определяющееся фактически потенциалом изображения [117]. Если x — расстояние иона от поверхности, на котором происходит релаксация поля поверхности, то кинетическая энергия иона $E(x')$ при $x' < x$ равна

$$E(x') = U_1(x_0) - U_1(x'), \quad (4.14)$$

и соответственно скорость иона

$$v(x') = \left(\frac{2}{m}\right)^{1/2} (U_1(x_0) - U_1(x'))^{1/2}, \quad (4.15)$$

где x_0 — начальное расстояние адчастицы от поверхности.

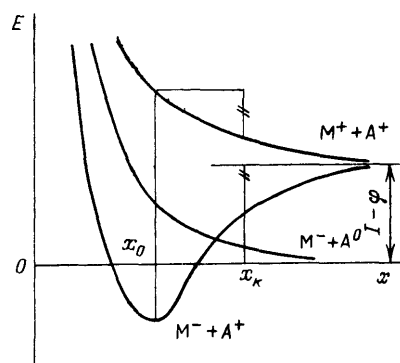


Рис. 15. Диаграмма потенциальной энергии системы адсорбированная частица — поверхность с учетом релаксации локального поля поверхности [21, 40]. ($M^- + A^+$) — основное, ($M^- + A^0$) — возбужденное нейтральное, ($M^+ + A^+$) — возбужденное ионное состояния

Если релаксация поля произошла, когда ион находился на расстоянии x от поверхности, кинетическая энергия иона при $x' \rightarrow \infty$ равна:

$$E(x, \infty) = U_1(x_0) - U_1(x) - U_2(x). \quad (4.16)$$

Условием десорбции иона служит неравенство

$$U_1(x_0) \geq U_1(x_k) + U_2(x_k). \quad (4.17)$$

Соотношение (4.17) позволяет найти x_k — критическое расстояние иона от поверхности. Ионы, которые в момент релаксации поля находились на расстоянии $x < x_k$, вернуться на поверхность, а ионы, для которых $x \geq x_k$, покинут поверхность. Вероятность ухода иона от поверхности можно записать в виде:

$$P^+ = \exp\left(-\tau^{-1} \int_{x_0}^{x_k} \frac{dx'}{v(x')}\right). \quad (4.18)$$

Основное отличие выражения (4.18) от (4.3), полученного в модели нейтрализации десорбирующихся ионов, заключается в конечности предела интегрирования и независимости τ от x' , которое в данной модели определяет время жизни поверхности в возбужденном состоянии. Независимость τ от x' существенно облегчает задачу, так как для вычисления P^+ достаточно знать только зависимость U_1 и U_2 от x' .

Ток i^+ десорбированных ионов, достигших точки x без релаксации локального поля поверхности, определяется соотношением

$$i^+ = i_0 P^+ \exp\left(-\tau^{-1} \int_{x_k}^x \frac{dx'}{v(x')}\right), \quad (4.19)$$

где i_0 — ток ионов в начальный момент времени. Так как кинетическая

энергия $E(x, \infty)$ ионов при $x' \rightarrow \infty$ однозначно с помощью (4.16) связана с x , то (4.19) позволяет получить зависимость тока ионов от энергии.

В отличие от модели, где десорбция ионов лимитировалась нейтрализацией, распределение ионов по энергии в данном случае определяется не столько вероятностью локализации частицы вблизи положения равновесия, т. е. колебательной волновой функцией адатома [53], сколько статистическим процессом релаксации локального поля поверхности. Привлечение для описания адатома колебательной волновой функции не вносит в этом случае существенных изменений в вид зависимости тока десорбированных ионов от энергии из-за наличия компенсационного эффекта: возбуждение частицы ближе к поверхности приводит к ее большему отталкиванию и, соответственно, она пройдет большой путь за одно и то же время. Колоколообразная форма распределения ионов по энергиям в модели релаксации локального поля поверхности возможна только при наличии долгоживущих возбужденных состояний ($\tau \approx 10^{-10} \div 10^{-12}$ с) на поверхности или при слабом притяжении десорбирующейся частицы к поверхности после релаксации, $U_2(x') \rightarrow 0$. Однако такая ситуация несовместима с наличием изотопического эффекта или резкой зависимостью сечения десорбции от массы иона [21]. Поэтому вид энергораспределения является хорошим критерием применимости той или иной модели десорбции.

Если взаимодействие иона с поверхностью может быть описано в рамках электростатики, что допустимо для систем со значительной долей ионной составляющей связи в силу ее локальности, анализ ДСЭВ упрощается. Кулоновский характер отталкивания десорбирующихся ионов подтверждается двукратным увеличением средней кинетической энергии двухзарядных ионов по сравнению с однозарядными [103].

На основе модели десорбции, учитывающей релаксацию локального поля поверхности, удалось для систем вольфрам — кислород — щелочной металл вычислить отношение поперечных сечений десорбции ионов щелочных металлов и их энергетические распределения, которые оказались в хорошем согласии с экспериментом, а также определить время жизни τ адатомов кислорода в возбужденном состоянии [21].

Десорбция нейтралей в этой модели связана с нейтрализацией адчастицы в результате электронного возбуждения и последующего обменного расталкивания электронных оболочек адатома и атомов поверхности. Однако, так как в начальный момент времени после электронного возбуждения адатом находится в сильном электрическом поле поверхности, то вследствие поляризуемости он может притягиваться к поверхности, что способствует его реионизации. Поэтому, чтобы адатом покинул поверхность, необходимо, чтобы релаксация электронной плотности подложки произошла быстрее, чем адатом реионизовался. Релаксация препятствует реионизации адатома и увеличивает обменное отталкивание адатома от поверхности. Так как поперечные сечения десорбции нейтралей не зависят от массы [21, 40, 127], а их энергораспределения лежат в области значительно меньших энергий, чем для ионов [65, 121], то реионизация адатомов может быть существенна только на поверхности, но не в процессе их удаления. С помощью этой модели удалось оценить вероятности оже-нейтрализации ионов Cs^+ , реионизации атомов Cs на положительных ионах кислорода и энергораспределения атомов Cs в системе W — O — Cs [121].

Угловые зависимости ДСЭВ в этой модели объясняются, как и в предыдущей, отталкиванием частиц после электронного возбуждения в направлении их первоначальной связи. Причем, в случае десорбции ионов кулоновский характер их взаимодействия позволяет учесть влияние на вид угловых распределений не только потенциала изображения, но и времени жизни возбужденных состояний.

Таким образом, модель, основанная на возбуждении остовных вакансий и учете релаксации локального поля поверхности, позволяет не только качественно, но и количественно описать ДСЭВ в адсорбционных системах, в которых можно пренебречь обменом электронами между удаляющимися частицами и поверхностью.

4.3. Зависимость сечения ДСЭВ от концентрации адсорбата. Принципиально важное значение для понимания механизма ДСЭВ имеет изучение специфики возбужденного состояния системы, приводящего к десорбции, в частности, влияния локальности хемосорбционной связи и делокализации возбуждения при формировании двумерных зон в слое адсорбата.

Наличие латерального взаимодействия в субмонослое адсорбата в ряде случаев приводит к появлению максимума на концентрационных зависимостях тока десорбированных ионов в пределах 0,25–0,5 монослоя. Такая зависимость наблюдалась для систем как с ионным (щелочные металлы на окисленном вольфраме [21, 40]), так и с ковалентным типом связи (Н, О, СО на металлах [72, 101, 153, 154]).

При наличии фазовых переходов в адсорбированном слое [155] и реконструкции подложки [156, 157] концентрационная зависимость носит ступенчатый характер, хорошо коррелирующий с изменением картин ДМЭ [156].

Для установления четкой связи снижения эффективности десорбции с делокализацией возбуждения в адслое необходимо устранить возможное влияние реконструкции подложки с ростом покрытия, а также проводить одновременно контроль порогов появления, угловых и энергетических распределений десорбированных ионов [158].

В отличие от ионов концентрационная зависимость выхода нейтралей указывает на постоянство сечения десорбции в пределах монослоя (см. рис. 9) и резкое уменьшение их выхода при степенях покрытия более 0,8–1,0 [21, 64, 72].

Изменение сечения десорбции ионов с ростом концентрации адсорбата может быть связано с несколькими причинами — изменением зарядового состояния адсорбированной частицы и ближайшего окружения вследствие латерального взаимодействия, наличием фазового перехода типа двумерной конденсации, реконструкцией подложки, а также вследствие протекания химических реакций на поверхности [159–161].

Если фазовый переход приводит к образованию островков адсорбата, условия электронного обмена между островком и поверхностью резко изменяются.

При адсорбции щелочного металла, например, металлизация островков может существенно уменьшить сечение десорбции ионов либо в результате уменьшения времени жизни возбужденных состояний подложки под островками [21], либо вследствие изменения зарядового состояния, и, соответственно, термов основного и возбужденного состояния систем [147, 158]. При наличии на поверхности двух фаз ток ионов будет пропорционален концентрации щелочного металла N_1 в атомарной фазе. При концентрации щелочного металла $N < N_k$, где N_k — критическая концентрация, соответствующая зарождению островков, $N_1 = N$, т. е. существует только атомарная фаза. При $N > N_k$ на поверхности сосуществуют обе фазы:

$$N = N_2 + N_k \left(1 - \frac{N_2}{N_0} \right), \quad (4.20)$$

где N_2 — концентрация металла в островках; N_0 — концентрация металла в монослое. Заменяя $N_2 = N - N_1$, получаем зависимость N_1 от N

при $N > N_k$ [21]:

$$N_1 = \frac{N_k(N_0 - N)}{N_0 - N_k}. \quad (4.21)$$

Следовательно, ток десорбированных ионов должен линейно возрастать с ростом N до N_k , а затем линейно уменьшаться при дальнейшем росте покрытия. Так как $N_k \sim \exp(-U_0/kT)$, где U_0 — энергия связи атома металла в островке, то с ростом температуры следует ожидать смещения максимума зависимости $i^+ = f(N)$ в область больших концентраций.

Если с ростом концентрации образования островков на поверхности не происходит, и уменьшение сечения связано с перераспределением электронной плотности в области связи, с изменением положения, формы и заселенности резонансного уровня атома, то максимум зависимости $i^+ = f(N)$ будет смещаться с ростом температуры в область меньших концентраций, вследствие ослабления хемосорбционной связи.

В ряде случаев на основании сходства зависимостей потоков возбужденных нейтралей и токов ионов от температуры подложки и концентрации [82, 162], а также подобия угловых и энергетических распределений приходят к заключению об общности механизма ДСЭВ для ионов и возбужденных нейтралей [83]. Выход нейтралей в основном состоянии возрастает [34, 89], а возбужденных нейтралей убывает с ростом температуры подложки [88, 89]. Выход ионов в системах с ионной связью либо не зависит от температуры, либо убывает [122], а в системах с ковалентной связью — растет [29, 47] при повышении температуры. Это еще раз указывает на возможность существенного отличия механизмов десорбции для систем с различным типом связи.

Однако для большинства систем температурные зависимости изотопического эффекта [34], сечения десорбции ионов [163—166] и нейтралей в основном [71, 62, 89, 90, 94] и возбужденном состояниях не могут пока служить надежной проверкой рассмотренных моделей десорбции.

4.4. Роль вторичных электронов в ДСЭВ. Вторичные и обратнорассеянные электроны могут, в принципе, оказывать существенное влияние на процесс ДСЭВ, однако их вклад в сечение десорбции до конца не ясен.

В ряде работ был сделан вывод об определяющей роли вторичных электронов в ДСЭВ. В частности, к такому заключению пришли при исследовании ЭСД ионов H^+ из системы NH_3-Ni [167] и ФСД ионов H^+ из системы $H_2-YbO-Sm$ [168]. Однако для ФСД были зарегистрированы и существенные различия в выходе вторичных электронов и ионов O^+ из системы $O-Cr$, а также ионов H^+ из системы $OH-Ti$, $OH-Cr$ и $OH-Cu$ [169] в зависимости от энергии облучающих фотонов, что указывает на первостепенную роль механизма прямого фотовозбуждения.

Известно, что эффективность выхода вторичных электронов монотонно зависит от энергии первичного пучка, поэтому наличие или отсутствие структуры на зависимости выхода ионов от энергии первичного пучка не может являться достаточным критерием для отделения вклада первичных частиц и вторичных электронов в сечении ДСЭВ.

Для выделения вклада вторичных и обратнорассеянных электронов в сечение ДСЭВ могут быть сделаны качественные оценки.

Если механизм валентного возбуждения обеспечивает большое сечение десорбции, можно ожидать, что системы с очень низкими пороговыми появления десорбции будут иметь большие сечения (в расчете на одну первичную частицу) десорбции за счет большого числа вторичных

электронов с низкими энергиями. Таким образом, выход отрицательных ионов или нейтралей, имеющих более низкие пороги появления по сравнению с положительными ионами, может быть, в большей степени обусловлен вторичными эффектами.

Первая попытка количественного описания вклада вторичных электронов в сечение десорбции была недавно предпринята для десорбции возбужденных нейтралей OH^* из системы $\text{OH} - \text{TiO}_2$ [170, 171].

Процедура выделения спектра вторичных электронов в результате обработки зависимости выхода OH^* от энергии позволила установить определяющее влияние вторичных электронов с энергией менее 50 эВ на эффективность десорбции и показать, что при больших энергиях этот вклад становится незначительным.

Описанный способ аналогичен процедуре выделения из формы оже-линии особенностей, связанных с энергетическими потерями электронов, но является весьма трудоемким. Однако учет вклада вторичных электронов в сечение десорбции несет важную информацию о механизме возбуждения системы и снижает неоднозначность интерпретации экспериментальных результатов.

5. Применение ДСЭВ для изучения процессов на поверхности твердого тела. Значительный прогресс, достигнутый в последние годы в понимании механизма ДСЭВ, позволяет использовать это явление для получения разнообразной информации о поверхности твердого тела и происходящих на ней процессах. Важным преимуществом ДСЭВ по сравнению с другими методами диагностики поверхности, в частности, электронной спектроскопией, является то, что с ее помощью можно анализировать самый верхний слой атомов твердого тела, в то время как с помощью электронной спектроскопии, как правило, очень трудно разделить сведения от верхнего слоя и более глуболежащих слоев, так как глубина выхода анализируемых электронов составляет несколько атомных слоев.

Анализ кинетики изменения концентрации адсорбированных частиц с помощью ДСЭВ основывается на пропорциональности тока ионов i^+ или потока ν десорбирующихся нейтралей концентрации N адсорбированных частиц:

$$\begin{aligned} i^+ &= i_e Q^+ N, \\ \nu &= i_e Q N, \end{aligned} \tag{5.1}$$

где i_e — поток бомбардирующих поверхность электронов и фотонов. Осуществить регистрацию ионов значительно проще, чем нейтральных частиц, и поэтому в подавляющем большинстве случаев для анализа поверхности использовалась десорбция ионов.

Принципиально ДСЭВ можно использовать для изучения кинетики десорбции и адсорбции, если скоростью ДСЭВ можно пренебречь по сравнению со скоростями этих процессов. Этому условию, как правило, легко удовлетворить, если уменьшать поток частиц, облучающих поверхность, и увеличивать температуру поверхности или давление изучаемого газа. Тогда, измеряя ток ионов при ДСЭВ, можно получать информацию об изменении концентрации адсорбированных частиц. Эти измерения желательны проводить при постоянной температуре подложки, так как величина Q^+ зависит от температуры поверхности [51]. Кроме того, с ростом концентрации хемосорбированных частиц Q^+ может существенно уменьшаться, обычно при степенях покрытия более 0,3–0,5 вследствие латеральных взаимодействий между адсорбированными частицами. Такой эффект наблюдался для систем $\text{Cs} - \text{O} - \text{W}$ и $\text{Na} - \text{O} - \text{W}$ [40], $\text{Li} - \text{O} - \text{W}$ [21], $\text{O} - \text{W}$ [51, 153], $\text{O} - \text{Mo}$ [172], $\text{O} - \text{Ni}$ и $\text{O} - \text{Fe}$

[102], Co—W [173], Co—Ni [174], Co—Ru [175], H—W [61]. Детальный механизм влияния латеральных взаимодействий на величину выхода ионов при ДСЭВ пока не ясен. Возможно, что он связан с уменьшением времени τ локализации возбужденных состояний вследствие образования двумерной энергетической зоны адсорбированного слоя [158] или с изменением вида термов основного и возбужденного состояний системы [21]. Более правдоподобной представляется последняя причина, так как поперечное сечение десорбции Q нейтралей не зависит от концентрации N адсорбированных частиц [40], и трудно допустить существенное изменение τ за счет электронов адсорбированного слоя при наличии большого числа свободных электронов в металле. Однако в любом случае возможную зависимость $Q = f(N)$ необходимо иметь в виду при проведении кинетических измерений адсорбции и десорбции с помощью ДСЭВ, и, соответственно, простота таких измерений ограничена малыми концентрациями N . Таким методом были определены энергии связи CCl_2F_2 , CH_2F_2 и C_2F_6 с вольфрамом и показано, что CCl_2F_2 и CH_2F_2 диссоциируют на поверхности вольфрама, а C_2F_6 адсорбируется в молекулярной форме [105].

Особенно следует отметить применение ДСЭВ для изучения кинетики растворения адсорбатов в подложках, так как ДСЭВ происходит непосредственно с поверхности. Однако и в этом случае следует учитывать возможную зависимость Q^+ от концентрации адсорбированных частиц. Для изучения кинетики растворения адсорбата необходимо создавать такие условия, при которых скорость растворения значительно превышает скорости адсорбции, термодесорбции и ДСЭВ. ДСЭВ использовалась для изучения кинетики растворения кислорода в тантале [176], ниобии [177] и водорода в палладии [178]. Для систем O—Ta и O—Nb было показано, что потенциальный барьер для перехода кислорода с поверхности в первый приповерхностный слой значительно меньше, чем для перехода кислорода из приповерхностного слоя в следующий, а в случае палладия — для водорода практически нет потенциального барьера для проникновения в приповерхностный слой. Следовательно, такие эксперименты позволяют исследовать потенциальную структуру приповерхностных слоев адсорбента.

Поперечное сечение десорбции Q^+ очень чувствительно к состоянию адсорбированных частиц и смещению их в направлении перпендикулярном поверхности, поэтому ДСЭВ успешно используется для выявления различных адсорбционных состояний частиц на поверхности и переходов между ними [157, 179]. Например, было обнаружено существование двух состояний α_1 и α_2 в пределах наблюдавшегося методом термодесорбционной спектроскопии α -состояния CO на W [179]. При десорбции электронами α_1 -состояние проявляется в появлении тока ионов CO^+ , а α_2 -состояние — в появлении тока ионов O^+ . Интенсивная бомбардировка адсорбированного слоя электронами или подогрев подложки приводят к переходу окиси углерода из α_1 -состояния в α_2 -состояние (рис. 16), а также к диссоциации слабосвязанных молекул

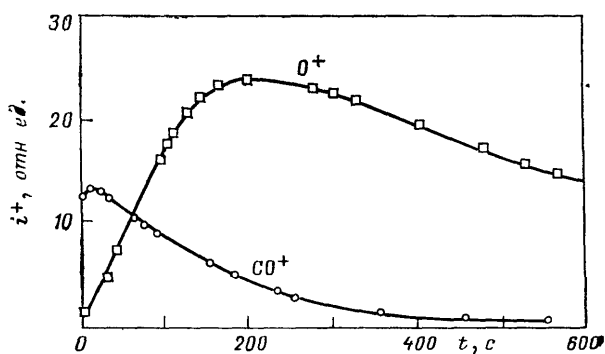


Рис. 16 Зависимость токов ионов CO^+ и O^+ при ДСЭВ из адсорбции CO на вольфраме при 100 К от времени электронного облучения [179]

[180]. На сложную природу α -состояния CO на W указывают также различные характеристики десорбции ионов O^+ , O^- и CO^+ из этого состояния [181]. Еще более сложная структура адсорбированного слоя была выявлена для водорода на палладии на основе анализа временных и температурных зависимостей выхода ионов H^+ и H^- при ДСЭВ. Было обнаружено четыре различных состояния водорода, хотя по данным термодесорбции слой был достаточно однороден [182].

Исключительную чувствительность ДСЭВ к изменению состояния адсорбированных частиц иллюстрируют два последовательно заполняющихся состояния адсорбции кислорода с отличающимися в $\sim 10^3$ раз поперечными сечениями десорбции ионов O^+ , которые были найдены на Mo [28], W [51], Ta [176] и Nb [177]. Первоначально заполняющееся состояние соответствует образованию хемосорбированного слоя атомарного кислорода, а второе — образованию окисных структур [183, 184]. Изменение выхода ионов O^+ — более чем в 20 раз — наблюдалось также в результате термической перестройки поверхности Pt (110) в присутствии кислорода [163].

ДСЭВ позволяет выявлять специфические формы взаимодействия частиц различной химической природы на поверхности твердого тела, которые могут играть роль промежуточных состояний в гетерогенном катализе. Например, ДСЭВ водорода, адсорбированного на вольфраме, предварительно насыщенном кислородом или окисью углерода, установила наличие k -состояния водорода, обладающего экстремально большим поперечным сечением десорбции $\sim 10^{-16}$ см² [125, 185]. Резкое возрастание поперечного сечения десорбции водорода было обнаружено также в присутствии окиси углерода на палладии [186]. Взаимодействие между адсорбированными частицами также существенно сказывается на виде энергораспределения десорбирующихся ионов [187, 188]. Например, присутствие примеси окиси углерода в адсорбированном слое водорода на палладии приводило к появлению в энергетическом распределении ионов H^+ дополнительного более высокоэнергетического максимума и сдвигу максимума, соответствующего распределению ионов H^+ при отсутствии окиси углерода, на ~ 2 эВ в область меньших энергий (рис. 17).

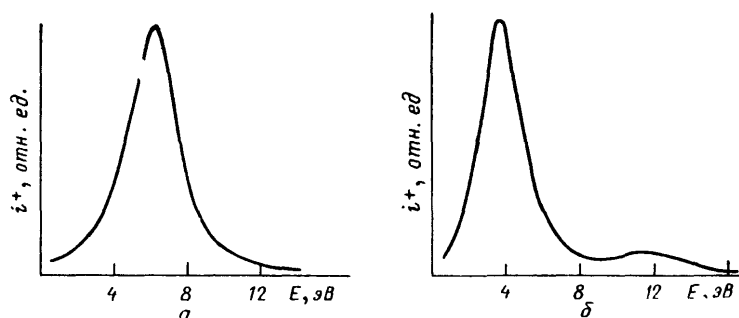


Рис. 17. Энергораспределения ионов H^+ при ДСЭВ с поверхности палладия с адсорбированным насыщенным слоем: чистого водорода (а) и смеси газов — 90% H_2 +10% CO (б) [188]

ДСЭВ можно использовать для изучения кинетики каталитических гетерогенных реакций. Это было продемонстрировано на примере исследования окисления окиси углерода на родии путем регистрации ионов CO_2^+ [111].

Многообещающим является использование ДСЭВ для определения локализации адсорбированных частиц на поверхности твердого тела и характера их связи. Например, было показано, что активное к ДСЭВ состояние кислорода на грани W (100) связано с атомами кислорода,

адсорбированными на вершинах одиночных атомов W, и что главным каналом их возбуждения при ДСЭВ является образование остовных вакансий на уровнях $(4f+5p_{3/2})W$ [153]. Анализ зависимостей выхода ионов H^+ от энергии бомбардирующих поверхность электронов при адсорбции воды на грани Si(111) однозначно показал, что вода диссоциирует на этой грани при комнатной температуре, образуя состояния $Si-H$ и $Si-O-H$ [189]. На основе температурных и энергетических зависимостей для ионов O^+ удалось различить молекулярную и диссоциативную формы адсорбции NO на грани Pt(100) [190]. Путем регистрации порогов появления тока ионов O^+ , OH^+ и H^+ при ДСЭВ и сравнения их со спектрами потерь энергии медленных электронов (рис. 18) удалось показать, что при адсорбции воды на сложном соединении $SrTiO_3$ атомы H селективно связываются с атомами Sr, а радикалы OH — с атомами Ti [191].

Особенно информативным для определения направления связи адсорбированных частиц на поверхности и их локализации по отношению к элементарной ячейке атомов поверхности является анализ угловых распределений десорбированных ионов [164, 192, 193] и нейтралей в основном и возбужденном состоянии [62, 83]. Анизотропия угловых распределений изменяется в зависимости от температуры подложки и концентрации адсорбата, но, тем не менее, всегда сохраняется корреляция картин угловых распределений с симметрией адсорбционных мест на поверхности.

В большинстве экспериментов удается установить соответствие между направлением связи адсорбированных частиц в основном состоянии и углами вылета ионов с учетом соответствующих поправок на искажение траектории ионов вблизи поверхности вследствие влияния сил зеркального изображения и микрорельефа поверхности [136, 137, 141]. В частности, такое соответствие было обнаружено для молекул воды и аммиака [159, 160] и ряда углеводородных молекул [194–196], а также для молекул CO на поверхности различных металлов [192, 197–199].

В результате этих работ было показано, что направление связи одной и той же молекулы с поверхностью очень сильно зависит от структуры и химической природы подложки. Например, молекула CO может «стоять» на подложке, образуя с ней связь через атом углерода, (Ni(111), Ru(001) [174, 175]), «наклонять» свою ось к плоскости подложки (Pd(210)) [210] и даже «лежать» на поверхности подложки, взаимодействуя с ней через оба атома (Cr(110)) [201]. Такие полярные молекулы как NH_3 и H_2O связываются во многих случаях с поверхностью через атомы N и O, соответственно, причем угол связи атомов водорода в молекулах заметно отличается для различных подложек по сравнению с углом в свободных молекулах [202–204].

Подробное изучение угловых распределений десорбированных ионов CO^+ [192], а также молекул CO в основном [62] и возбужденном

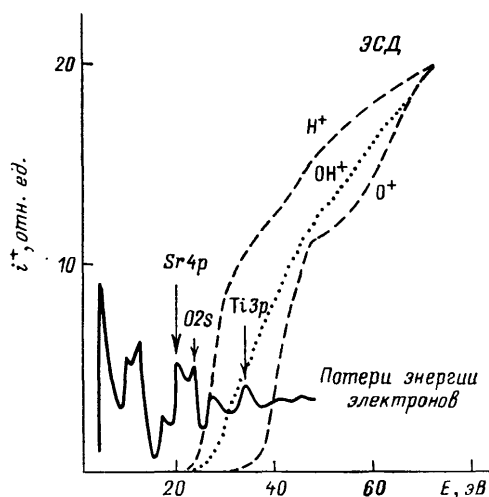


Рис. 18. Спектр потерь энергии медленных электронов и кривые выхода ионов O^+ , OH^+ и H^+ при ДСЭВ с поверхности $SrTiO_3$ в зависимости от энергии электронов [191]. Стрелками указаны энергии возбуждения соответствующих уровней

состоянии [83] обнаружило отчетливую связь угловых распределений с латеральными взаимодействиями между частицами в адсорбированном слое, которые приводили к существенному изменению преимущественного направления десорбции частиц. Например, молекулы CO на грани Ni (110) при степенях покрытия поверхности более 0,75 увеличивали угол наклона оси по отношению нормали к поверхности на $\sim 20^\circ$ [198].

Очень интересная информация о латеральных взаимодействиях в адсорбированных слоях была получена на основе анализа изменения угловых распределений ионов в зависимости от присутствия на поверхности металлов малых количеств примесей и дефектов. Оказалось, что примеси могут существенно изменять характер связи адсорбированных молекул с поверхностью металла и вызывать упорядочение их ориентации [138]. Например, было показано, что присутствие кислорода и брома на грани Ag (110) приводит к образованию упорядоченных связей молекул H₂O в адслое, причем бром приводит к локальной ориентации молекул H₂O, а кислород — к диссоциации молекул H₂O и ориентации образованных частиц OH в определенных кристаллографических направлениях. При этом ориентация связей атомов водорода в этих двух случаях оказывается различной относительно кристаллографической структуры поверхности [160, 205, 206]. Еще более сильное влияние на угловые распределения ионов H⁺ было обнаружено при введении малых примесей Na [139] и Li [207] в адсорбированный слой молекул H₂O на грани Ru (001). Наиболее сильное воздействие на свойства адсорбированного слоя H₂O оказывал Li, поэтому эти эффекты трудно объяснить на основе чисто электростатических соображений [139, 207].

Дальнейшие исследования в этом направлении крайне важны для выяснения механизмов действия промоторов и ядов в гетерогенных каталитических реакциях.

Важное значение для понимания механизма гетерогенных каталитических реакций имеет выяснение связи свойств адсорбционных систем с наличием дальнего и ближнего порядка в адсорбированном слое. Такие сведения, в принципе, могут быть получены при совместном использовании методов ДСЭВ с угловым разрешением и дифракции медленных электронов (ДМЭ). К сожалению, такого рода информацию удается получить относительно редко, так как, как правило, ДМЭ не дает сведений о состояниях адсорбции, активных к ДСЭВ. Однако в ряде случаев, например, при изучении оксидов тугоплавких металлов [129, 193] возможно комплексное исследование структуры поверхности методами ДСЭВ и ДМЭ. Совместное использование этих методик позволило устранить неоднозначность интерпретации картин ДМЭ и установить наличие на поверхности двух различных структур WO₃ (111) и WO₃ (100) и доменов, возникающих на поверхности вследствие неполностью сформировавшегося оксида [123]. Такие эксперименты показывают целесообразность совместного применения ДСЭВ и ДМЭ для идентификации «лишних» пятен, связанных со структурным нарушением слоя, так как, в отличие от ДМЭ, изучение структуры поверхности методом ДСЭВ с угловым разрешением не требует сохранения дальнего порядка в слое. Поэтому этот метод позволяет получать уникальную информацию об адсорбции на дефектах и о неупорядоченных адсорбционных системах, которая не может быть получена методом ДМЭ.

Более того, на основании уже имеющихся данных о ДСЭВ можно заключить, что в ряде случаев на монокристаллических гранях металлов с высокой степенью симметрии предпочтительными местами для адсорбции могут быть места с низкой степенью симметрии, что необходимо иметь в виду при построении моделей адсорбции на основе данных по ДМЭ.

6. Заключение. Приведенный в обзоре экспериментальный материал убедительно свидетельствует, что ДСЭВ уже сегодня является мощным методом анализа поверхности твердого тела и протекающих на ней процессов и позволяет в ряде случаев получать информацию недоступную другим методам диагностики поверхности.

Существующие модели ДСЭВ позволяют пока только в общих чертах описать это явление и включают достаточно много произвольных параметров, необходимых для согласования результатов расчета с экспериментальными данными. Квантовомеханические расчеты выполнены только схематически в рамках очень ограниченных ситуаций и еще далеки от применения для описания конкретных экспериментальных систем. Дальнейшее развитие теории ДСЭВ, прежде всего, требует гармоничного учета различных лимитирующих стадий этого сложного процесса и их зависимости от электронного строения подложки и десорбирующихся частиц. Поэтому в настоящее время большое значение приобретает комплексные исследования ДСЭВ с использованием других методов диагностики поверхности, особенно электронной спектроскопии.

Развитие теории ДСЭВ позволит расширить возможности метода ДСЭВ для анализа поверхности твердого тела и обеспечит научные основы для прогнозирования и управления радиационной стойкостью адсорбированных и пленочных покрытий по отношению к возбуждению их электронной подсистемы. На этом пути существует еще много трудностей, однако, некоторые достаточно общие соображения в отношении радиационной стойкости поверхности твердого тела можно высказать на основе имеющихся сегодня представлений о механизме ДСЭВ. Так как прямое возбуждение валентных электронов имеет малое время жизни, то основным путем первичного электронного возбуждения, приводящего к перемещению ядер, является возбуждение остовных электронов. Соответственно, наиболее простая рекомендация по выбору радиационностойких систем заключается в использовании элементов с энергией ионизации внутренних уровней больше энергии ионизирующего излучения или с энергией, недостаточной для осуществления оже-процессов. Однако такой путь, с одной стороны, ограничивает уровень энергии ионизирующего излучения, а с другой стороны, мало эффективен при наличии, например, многофотонных процессов.

Более универсальным путем повышения радиационной стойкости поверхности материалов является уменьшение вероятности перемещения ядер на межатомные расстояния в результате релаксации электронных возбуждений. Однако практическая реализация этого способа может встречать принципиальные трудности, особенно при наличии различных каналов возбуждений, приводящих к десорбции ионов и нейтралей и релаксации электронных возбуждений в несколько этапов. В этом случае перекрытие одного канала десорбции может увеличивать десорбцию через другие. Например, как было показано, для адсорбционных систем со значительной долей ионной составляющей связи вероятность десорбции ионов тем меньше, чем быстрее происходит релаксация электронного возбуждения подложки, а вероятность десорбции нейтралей тем меньше, чем эта релаксация медленнее. Обычно поперечные сечения десорбции нейтралей больше поперечных сечений десорбции ионов, и поэтому для увеличения радиационной стойкости поверхности необходимо, в первую очередь, искать пути подавления десорбции нейтралей. Наличие нейтрализации ионов и реионизации нейтралей в процессе их движения может существенно осложнять релаксацию электронных возбуждений и, соответственно, прогнозирование радиационной стойкости поверхности при возбуждении электронной подсистемы.

Возбуждение электронной подсистемы в полупроводниках и диэлектриках приводит к созданию и преобразованию объемных точечных

дефектов [208], причем основную роль в их образовании играет возникновение кулоновской неустойчивости из-за перераспределения электронной плотности между взаимодействующими частицами [209]. Действительно, энергии нейтралей значительно меньше энергии ионов и, соответственно, при образовании объемных радиационных дефектов роль ионов более важна, чем нейтралей. Поэтому для увеличения радиационной стойкости объема материала необходимо уменьшать время жизни электронных возбуждений, и понятно, что радиационная стойкость полупроводников из-за меньших времен релаксации электронных возбуждений в общем случае должна быть больше, чем у диэлектриков. В случае металлов не следует ожидать существенного образования дефектов при возбуждении электронной подсистемы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Desorption Induced by Electronic Transitions — DIET 1/Ed By N H Tolk, M M Traum J C Tully, T E Madey — Berlin, Heidelberg, New York Springer-Verlag 1983 — (Springer Series in Chemical Physics V 24)
- 2 Desorption Induced by Electronic Transitions — DIET 2/Ed by W Brenig D Menzel — Berlin, Heidelberg, New York Springer Verlag, 1985 — Springer Series in Surface Science V 4)
- 3 Агеев В Н, Куценко Э Н//ЖТФ 1969 Т 39 С 1275
- 4 Jones A W, Jones E, Williams E M//Vacuum 1973 V 23 P 227
- 5 Cohen S A, Dylla H F//J Vac Sci and Technol 1977 V 14 P 559
- 6 Arakawa I, Tuzi Y//J. Nucl Mater 1984 V 128/129 P 779
- 7 Pantano C G, Madey T E//App Surf Sci 1981 V 7 P 115
- 8 Madey T E, Stockbauer R//Meth Exper Phys 1985 V 22 P 465
- 9 Chuang T J//Surf Sci Rep 1983 V 3 P 1
- 10 Townsend P D, Iama F//Springer Ser Chem Phys 1983 V 24 P 220
- [11] Knotek M L, Feibelman P J//Surf Sci 1979 V 90 P 78
- 12 Woodruff T O//Semicond and Insul 1983 V 5 P 431
- 13 Агеев В Н, Кузнецов Ю А//Проблемы физической электроники — ЛФТИ АН СССР 1987 — С 18
- 14 Madey T E, Yates J T//J Vac Sci and Technol 1971 V 8 P 525
- 15 Knotek M L//Phys Scripta 1983 V T6 P 94
- 16 Menzel D//Nucl Instr and Meth Ser B 1986 V 13 P 507
- 17 Avouris Ph, Bozso F, Walkup R E//Ibidem 1987. V 27 P 136
- 18 Madey T E//J Vac Sci and Technol Ser A 1986 V 4 P 257
- 19 Madey T E//Science 1987 V 234 P 316
- 20 Yates J T, Alvey M D, Kolasinski K W, Dresser M J//Nucl Instr and Meth Ser B 1987 V 27 P 147
- [21] Агеев В Н, Бурмистрова О П, Губанов А И, Ткачук М Н, Якшинский Б В//Поверхность 1986 № 12 С 30
- 22 Ageev V N, Ionov N I//Prog Surf Sci 1974 V 5 P 1
- 23 Menzel D//Topics Appl Phys 1975 V 4 P 101.
- 24 Madey T E, Yates J T//Surf Sci 1977 V 63 P 203
- 25 Агеев В Н//Поверхность 1982 № 4 С 1
- 26 Menzel D, Gomer R//J Chem Phys 1964 V 41 P 3311
- 27 Зингерман Я П, Ищук В А//ФТТ 1967 Т 9 С 797
- 28 Redhead P A//Can J Phys 1964 V 47 P 886
- 29 Ageev V N, Dzhaliyov S T//Acta Univ Wratislaviensis 1978 No 439 P 19
- 30 Hayes T R, Evans J F//Surf Sci 1985 V 159 P 466
- [31] Lichtman D//Ibidem 1979 V 90 P 579
- 32 Запорожченко В И, Кулешов В Ф, Омеляновская Н М, Покровский А В//Поверхность 1985 № 4 С 146
- 33 Дементьев А П, Дубинина Е М, Раковская О В//Поверхность 1987 № 2 С 61
- 34 Moog E R, Unguris J, Webb M B//Surf Sci 1983 V 134 P 849
- 35 Кошечев А П, Мясников И А//Поверхность 1986. № 1 С 39
- 36 Наумовец А Г, Федорус А Г//ЖЭТФ 1975 Т 68 С 1183
- 37 Yates J T, Madey T E, Payne J K//Suppl Nuovo Cimento 1967 V 5 P 558
- 38 Redhead P A//Ibidem P. 586
- 39 Moog E//J App Phys 1961 V 32 P 1241
- 40 Агеев В Н, Якшинский Б В//ФТТ 1985 Т 27 С 99
- [41] Yasue E, Gotoh T, Ichimiya A, Kawaguchi Y, Kotani M, Ohtani S, Shigeta Y, Takagi S, Tazawa Y, Tomiyama G//Japan J App Phys 1986 V 25 P L363

42. Bermudez V. M., Parrill T. M., Kaplan R.//Surf. Sci. 1986. V. 173. P. 234.
43. Knotek M. L., Jones J. O., Rehn V.//Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. P. 300.
44. Noell J. O., Stulen R. H.//Surf. Sci. 1985. V. 157. P. 119.
45. Аюханов А. Х., Турмашев Э.//ЖТФ. 1977. Т. 47. С. 2216.
46. Hock J. L., Lichtman D.//Surf. Sci. 1978. V. 77. P. L184.
47. Yu M. L.//Phys. Rev. Ser. B. 1979. V. 19. P. 5995.
48. Sanche L., Parenteau L.//J. Vac. Sci. and Technol. Ser. A. 1986. V. 4. P. 1240.
49. Madey T. E., Yates J. T.//Ibidem. 1971. V. 8. P. 39.
50. Ashcroft K. W., Leek J. H., Sandström D. R., Stimpson B. P., Williams E. M.//J. Phys. Ser. E. 1972. V. 5. P. 1106.
- [51] Агеев В. Н., Джалилов С. Т., Ионов Н. И., Потехина Н. Д.//ЖТФ. 1976. Т. 46. С. 1019.
52. Niehus H., Bauer E.//Rev. Sci. Instr. 1975. V. 46. P. 1275.
53. Nishijima M., Propst F. P.//Phys. Rev. Ser. B. 1970. V. 2. P. 2368.
54. Traum M. M., Woodruff D. P.//J. Vac. Sci. and Technol. 1980. V. 17. P. 1202.
55. Джалилов С. Т.//Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1985. Т. 49. С. 1692.
56. Lin J. C., Gomer R.//Surf. Sci. 1986. V. 172. P. 183.
57. Woodruff D. P., Johnson P. D., Traum M. M., Farrell H. H., Smith N. V., Benbow R. L., Hurich Z.//Ibidem. 1981. V. 104. P. 282.
58. Saloman E. B.//App. Opt. 1975. V. 14. P. 1391.
59. Czyzewski J. J., Madey T. E., Yates J. T.//Phys. Rev. Lett. 1974. V. 32. P. 777.
60. Niehus H.//Surf. Sci. 1978. V. 78. P. 667.
- [61] Jaeger R., Menzel D.//Ibidem. 1980. V. 93. P. 71.
62. Feulner P., Riedl W., Menzel D.//Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. P. 986.
63. Агеев В. Н., Ионов Н. И., Медведев Б. К., Якшинский Б. В.//ФТТ. 1978. Т. 20. С. 1334.
64. Агеев В. Н., Кузнецов Ю. А., Якшинский Б. В.//ФТТ. 1982. Т. 24. С. 349.
65. Feulner P., Menzel D., Kreuzer H. J., Gortel Z. W.//Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. P. 671.
66. Feulner P.//Springer Ser. Surf. Sci. 1985. V. 4. P. 142.
67. Feulner P., Treichler R., Menzel D.//Phys. Rev. Ser. B. 1981. V. 24. P. 7427.
68. Rubio J., Lopez Sancho J. M., Lopez Sancho M. P.//J. Vac. Sci. and Technol. 1982. V. 20. P. 217.
69. Lopez Sancho M. P., Rubio J., Lopez Sancho J. M.//Anal. Fis. Ser. B. 1984. V. 80. P. 160.
70. Kanzaki H., Mori T.//Phys. Rev. Ser. B. 1984. V. 29. P. 3573.
- [71] Shapira Y., Friedenberг A.//Semicond. and Insul. 1983. V. 5. P. 571.
72. Zhang Q.-J., Gomer R., Bowman D. R.//Surf. Sci. 1983. V. 129. P. 535.
73. Stulen R. H.//Springer Ser. Surf. Sci. 1985. V. 4. P. 130.
74. Федоров Г. Г.//Вести. Моск. ун-та. Сер. «Физика. Астрономия». 1982. Т. 23, № 1. С. 60.
75. Поздняков О. Ф., Куценко Э. Н., Пулатов А. А., Шалимов В. В.//Высокомол. соед. 1983. Т. 25, № 1. С. 9.
76. Ионов Н. И., Зандберг Э. Я. Поверхностная ионизация.—М.: Наука, 1969.
77. Burns A. R.//Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 525.
78. Burns A. R.//J. Vac. Sci. and Technol. Ser. A. 1986. V. 4. P. 1499.
79. Burns A. R., Stechel E. B., Jennison D. R.//Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 250.
80. Clappitt R.//Polymer. 1969. V. 10. P. 721.
- [81] Newsham I. G., Hogue J. V., Sandström D. R.//J. Vac. Sci. and Technol. 1972. V. 9. P. 596.
82. Newsham I. G., Sandström D. R.//Ibidem. 1973. V. 10. P. 39.
83. Alvey M. D., Dresser M. J., Yates J. T.//Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 367.
84. Sandström D. R., Dresser M. J., Dong W. D.//Phys. Rev. Ser. B. 1986. V. 34. P. 5125.
85. Tolk N. H., Feldman L. C., Kraus J. S., Morris R. J., Pian T. R., Traum M. M., Tully J. C.//Springer Ser. Chem. Phys. 1981. V. 17. P. 112.
86. Tolk N. H., Collins W. E., Kraus J. S., Morris R. J., Pian T. R., Traum M. M., Stoffel N. G., Margaritondo G.//Ibidem. 1983. V. 24. P. 156.
87. Tolk N. H., Bucksbaum P., Gershenfeld N., Kraus J. S., Morris R. J., Murnick D. E., Tully J. C., Daniels R. R., Margaritondo G., Stoffel N. G.//Nucl. Instr. and Meth. Ser. B. 1984. V. 2. P. 457.
88. Tolk N. H., Haglund R. F., Mendenhall M. H., Taglauer E., Stoffel N. G.//Springer Ser. Surf. Sci. 1985. V. 4. P. 152.

- 89 Taglauer E, Tolk N, Riedel R, Colavita E, Margaritondo G, Gershenfeld N, Loubriel G, Bommanavar A, Bakshi M, Huric Z//Surf Sci 1986 V 169 P 267
- 90 Haglund R F, Albridge R G, Cherry D W, Cole R K, Mendenhall M H, Peatman W C B, Tolk N H, Neils D, Margaritondo G, Stoffel N G, Taglauer E//Nucl Instr and Meth Ser B 1986 V 13 P 525
- [91] Bermudez V M, Hoffbauer M A//Phys Rev Ser B 1984 V 30 P 1125
- 92 Beigang R, Bozso F, Avouris Ph, Walkup R//Nucl Instrum and Meth Ser B 1986 V 13 P 541
- 93 Avouris Ph, Beigang R, Bozso F, Walkup R//Chem Phys Lett 1986 V 129 P 505
- 94 Stoffel N G, Riedel R, Colavita E, Margaritondo G, Haglund R F, Taglauer E, Tolk N H//Phys Rev Ser B 1985 V 32 P 6805
- 95 Sambe H, Yousif M, Ramaker D E//J Vac Sci and Technol Ser A 1984 V 2 P 1011
- 96 Coletti F, Debever J M, Zimmerer G//J de Phys Lett 1984 T 45 P L468
- 97 Rosenberg R A//J Vac Sci Technol A 1986 V 4 P 1463
- 98 Ramaker D E//Ibidem 1983 V 1 P 1137
- 99 Menzel D//Ultramicroscopy 1984 V 14 P 175
- 100 Feulner P, Auer S, Riedl W, Cassuto A, Menzel D//Surf Sci 1987 V 182 P L221
- [101] Knotek M L//Rep Prog Phys 1984 V 47 P 1499
- 102 Niehus H, Losch W//Surf Sci 1981 V 111 P 344
- 103 Williams P, Gillen G//Ibidem 1987 V 180 P L109
- 104 Kelber J A, Knotek M L//Phys Rev Ser B 1984 V 30 P 400
- 105 Moraes M A B, de Lichtman D//Surf Sci 1985 V 160 P 362
- 106 Pian T R, Traum M M, Kraus J S, Tolk N H, Stoffel N G, Margaritondo G//Ibidem 1983 V 128 P 13
- 107 Parks C C, Hussain Z, Shirley D A, Knotek M L, Loubriel G, Rosenberg R A//Phys Rev Ser B 1983 V 28 P 4793
- 108 Parks C C, Shirley D A, Loubriel G//Ibidem 1984 V 29 P 4709
- 109 Floyd G R, Prince R H//Surf Sci 1976 V 59 P 631
- 110 Treichler R, Riedl W, Wurth W, Feulner P, Menzel D//Phys Rev Lett 1985 V 54 P 462
- [111] Hieu N V, Craig J H//App Surf Sci 1984 V 20 P 121
- 112 Knotek M L, Jones J O, Rehn V//Surf Sci 1981 V 102 P 566
- 113 Owen I W, Brooks N B, Richardson C H, Warburton D R, Quinn F, Norman D, Tornton G//Ibidem 1986 V 178 P 897
- 114 Bernheim M, Chaintreau M, Dennebouy R, Slodzian G//Ibidem 1983 V 126 P 610
- 115 Zhang Q J, Gomer R//Ibidem 1981 V 109 P 567
- 116 Tolk N H, Traum M M, Kraus J S, Pian T R, Collins W E, Stoffel N G, Margaritondo G//Phys Rev Lett 1982 V 49 P 812
- 117 Ageev V N, Burmistrova O P, Yakshinskiy B V//Surf Sci 1988 V 194 P 101
- 118 Knotek M L//Springer Ser Chem Phys 1983 V 24 P 139
- 119 Franchy R, Menzel D//Phys Rev Lett 1979 V 43 P 865
- 120 Menzel D//J Vac Sci and Technol 1982 V 20 P 538
- [121] Ageev B H, Burmistrova O P, Кузнецов Ю А//ФТТ. 1987 Т 29 С 1740
- 122 Park C, Kramer M, Bauer E//Surf Sci 1981 V 109 P L533
- 123 Niehus H//App Surf Sci 1982 V 13 P 292
- 124 Himpel F J//Semicond and Insul 1983 V 5 P 419
- 125 Jelend W, Menzel D//Chem Phys Lett 1973 V 21 P 178
- 126 Ageev B H, Касабов С Г//Поверхность 1983 № 11 С 31
- 127 Madey T E, Yates J T, King D A, Uhlaner C J//J Chem Phys 1970 V 52 P 5215
- 128 Knotek M L, Feibelman P J//Phys Rev Lett 1978 V 40 P 964
- 129 Knotek M L, Feibelman P J//Surf Sci 1979 V 90 P 78
- 130 Gomer R//Springer Ser Chem Phys 1983 V 24 P 40
- [131] Menzel D//Surf Sci 1969 V 14 P 340
- 132 Gersten J T, Janow R, Tsoar N//Phys Rev Lett 1976 V 36 P 610
- 133 Clinton W L//Ibidem 1977 V 39 P 965
- 134 Clinton W L//Surf Sci 1981 V 112 P L791
- 135 Gibbs R A, Holland S P, Foley H E, Garrison B J, Winograd S P//Phys Rev Ser B 1981 V 24 P 6178
- 136 Miškovič Z, Vukanič J, Madey T E//Surf Sci 1986 V 169 P 405
- 137 Miškovič Z, Vukanič J, Madey T E//Ibidem 1984 V 141 P 285

138. Madey T. E., Benndorf C., Shinn N. D., Miškovič Z., Vukanič J.// Springer Ser. Surf. Sci. 1985. V. 4. P. 104.
139. Netzer F. P., Doering D. L., Madey T. E.//Surf. Sci. 1984. V. 143. P. L363.
140. Alvey M. D., Dresser M. J., Yates J. T.//Ibidem. 1986. V. 165. P. 447.
- [141] Clinton W. L., Pal S.//Phys. Rev. Ser. B. 1987. V. 35. P. 2991.
142. Brenig W.//Zs. Phys. Kl. B. 1976. Bd 23. S. 361.
143. Brenig W.//J. Phys. Soc. Japan. 1982. V. 51. P. 1914.
144. Schuck P., Brenig W.//Zs. Phys. Kl. B. 1982. Bd 42. S. 137.
145. Freed K. F.//Surf. Sci. 1982. V. 122. P. 317.
146. Antoniewicz P. R.//Phys. Rev. Ser. B. 1980. V. 21. P. 3811.
147. Бурмистрова О. П.//Поверхность. 1985. № 10. С. 21.
148. Feibelman P. J.//Surf. Sci. 1981. V. 102. P. L51.
149. Feibelman P. J.//Springer Ser. Chem. Phys. 1983. V. 24. P. 61.
150. Ramaker D. E., White C. T., Murday J. S.//J. Vac. Sci. and Technol. 1981. V. 18. P. 748.
- [151] Ramaker D. E., White C. T., Murday J. S.//Phys. Lett. Ser. A. 1982. V. 89. P. 211.
152. Brenig W.//Springer Ser. Chem. Phys. 1983. V. 24. P. 90.
153. Weng S. L.//Phys. Rev. Ser. B. 1981. V. 23. P. 1699.
154. Shinn N. D., Madey T. E.//Surf. Sci. 1987. V. 180. P. 615.
155. Stockbauer R., Hansson D. M., Flodström S. A., Bertel E., Madey T. E.//Phys. Scripta 1983. V. T4. P. 126.
156. Gerritsen H. C., Brujin M. P., Verhoeven H., van der Wiel M. J.//Surf. Sci. 1984. V. 139. P. 16.
157. Störi M., Braun P., Gomer R.//Ibidem. V. 141. P. 654.
158. Stechel E. B., Knotek M. L.//Ibidem. 1986. V. 167. P. 297.
159. Benndorf C., Madey T. E.//Chem. Phys. Lett. 1983. V. 101. P. 59.
160. Bange K., Madey T. E., Sass J. K.//Surf. Sci. 1985. V. 162. P. 251.
- [161] Bozso F., Avouris Ph.//Chem. Phys. Lett. 1986. V. 125. P. 531.
162. Lichtman D.//J. Nucl. Mater. 1974. V. 53. P. 285.
163. Sundaram V. S., Dawson P. H.//Surf. Sci. 1984. V. 146. P. L593.
164. Bange K., Madey T. E., Sass J. K.//Chem. Phys. Lett. 1985. V. 113. P. 56.
165. Kurtz R.//Surf. Sci. 1986. V. 177. P. 526.
166. Yanagisawa Y.//J. Phys. Soc. Japan. 1986. V. 55. P. 3479.
167. Jaeger R., Stöhr J., Kendelewicz T.//Phys. Rev. Ser. B. 1983. V. 28. P. 1145.
168. Schmidt-May J., Sehf F., Voss J., Kunz C., Flodström S. A., Nyholm R., Stockbauer R.//Springer Ser. Surf. Sci. 1985. V. 4. P. 94.
169. Bertel E., Stockbauer R., Kurtz R. L., Ramaker D. E., Madey T. E.//Phys. Rev. Ser. B. 1985. V. 31. P. 5580.
170. Hutson F. L., Ramaker D. E., Bermudez V. M., Hoffbauer M. A.//J. Vac. Sci. and Technol. Ser. A. 1985. V. 3. P. 1657.
- [171] Ramaker D. E.//Nucl. Instr. and Meth. Ser. B. 1986. V. 13. P. 544.
172. Bauer E., Поппа Н.//Surf. Sci. 1979. V. 88. P. 31.
173. Steinbruchel C., Gomer R.//Ibidem. 1977. V. 67. P. 21.
174. Netzer F. P., Madey T. E.//J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P. 710.
175. Madey T. E.//Surf. Sci. 1979. V. 79. P. 575.
176. Агеев В. Н., Губанов А. И., Джалилов С. Т., Иванцов Л. Ф.//ЖТФ. 1976. Т. 46. С. 2600.
177. Агеев В. Н., Джалилов С. Т.//ЖТФ. 1977. Т. 47. С. 2540.
178. Kubiak G. D., Stulen R. H.//J. Vac. Sci. and Technol. Ser. A. 1986. V. 4. P. 1427.
179. Menzel D.//Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1968. Bd 72. S. 591.
180. Opila R., Gomer R.//Surf. Sci. 1983. V. 129. P. 563.
- [181] Hock J. L., Craig J. R., Lichtman D.//Ibidem. 1979. V. 87. P. 31.
182. Hieu N. V., Craig J. H.//Ibidem. 1985. V. 150. P. L93.
183. Агеев В. Н., Ионов Н. И.//ЖТФ. 1969. Т. 39. С. 1523.
184. Агеев В. Н., Ионов Н. И.//ФТТ. 1969. Т. 11. С. 3200.
185. Madey T. E.//Surf. Sci. 1972. V. 29. P. 571.
186. Kiskinova M. P., Bliznakov G. M.//Ibidem. 1982. V. 123. P. 61.
187. Craig J. H.//Ibidem. 1981. V. 111. P. L695.
188. Hieu N. V., Craig J. H.//Ibidem. 1985. V. 160. P. L483.
189. Rosenberg R. A., Love P. J., Rehn V., Owen I. G., Tornton G.//J. Vac. Sci. and Technol. Ser. A. 1986. V. 4. P. 1451.
190. Schwalke U., Niehus H., Comsa G.//Surf. Sci. 1984. V. 137. P. 23.
- [191] Knotek M. L.//Ibidem. 1980. V. 101. P. 334.
192. Dresser M. J., Alvey M. D., Yates J. T.//J. Vac. Sci. and Technol. Ser. A. 1986. V. 4. P. 1446.
193. Kurtz R. L., Stockbauer R., Madey T. E.//Nucl. Instr. and Meth. Ser. B. 1986. V. 13. P. 518.
194. Madey T. E., Yates J. T.//Surf. Sci. 1978. V. 76. P. 397.

195. Mack J. U., Bertel E., Netzer F. P.//Ibidem. 1985. V. 159. P. 265.
196. Alvey M. D., Kolasinski K. W., Yates J. T., Head-Gordon M.//J Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 6093.
197. Shinn N. D., Madey T. E.//Ibidem. 1985. V. 83. P. 5928.
198. Riedl W., Menzel D.//Surf. Sci. 1985. V. 163. P. 39.
199. Alvey M. D., Lanzilotto A.-M., Yates J. T.//Ibidem. 1986. V. 177. P. 278.
200. Madey T. E., Yates J. T., Bradshaw A. M., Hoffmann F. M.//Ibidem. 1979. V. 89. P. 370.
- [201] Shinn N. D., Madey T. E.//Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. P. 2481.
202. Madey T. E., Houston J. E., Seabury C. W., Rhodin T. N.//J. Vac. Sci. and Technol. 1981. V. 18. P. 476.
203. Netzer F. P., Madey T. E.//Phys. Rev. Lett. 1981. V. 47. P. 928.
204. Madey T. E., Yates J. T.//Chem. Phys. Lett. 1977. V. 51. P. 77.
205. Bange K., Sass J. K., Madey T. E.//Surf. Sci. 1985. V. 152/153. P. 550.
206. Bange K., Madey T. E., Sass J. K., Stuve E. M.//Ibidem. 1987. V. 183. P. 334.
207. Semančik S., Doering D. L., Madey T. E.//J. Vac. Sci. and Technol. Ser. A. 1985. V. 3. P. 1571.
208. Клингер М. И., Лушик Ч. Б., Машовец Т. В., Холодарь Г. А., Шейнкман М. К., Эланго М. А.//УФН. 1985. Т. 147. С. 523.
209. Elango M., Kiv A. E.//Cryst. Latt. and Def. Amorph. Mat. 1986. V. 11. P. 305.