

Об использовании процесса Костера–Кронига для исследования перехода нанокластеров металла в неметаллическое состояние

В. Д. Борман, С. Ч. Лай*¹⁾, М. А. Пушкин, В. Н. Тронин, В. И. Троян²⁾

Московский инженерно-физический институт 115409 Москва, Россия

* Китайская академия инженерной физики, 621900 Мянъян, Китай

Поступила в редакцию 25 июля 2002 г.

После переработки 28 августа 2002 г.

Представлены результаты экспериментального исследования процесса Костера – Кронига в нанокластерах меди, полученных с помощью импульсного лазерного осаждения. Обнаружена зависимость вероятности процесса Костера – Кронига от размера кластера меди. Показано, что эта зависимость обусловлена возможностью перехода из металлического состояния меди в состояние, не обладающее металлическими свойствами.

PACS: 33.60.–q, 71.30.+h, 73.22.–f

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию объектов, размеры которых лежат в нанометровом диапазоне [1–5]. Такие объекты, содержащие от нескольких десятков до сотен атомов, проявляют физические и химические свойства, как правило, отличные от объемных свойств материалов такого же состава, что обусловлено их промежуточным положением между отдельными атомами и кристаллическими твердыми телами. Это вызывает интерес к нанообъектам как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

С увеличением числа атомов в кластере происходит изменение электронной структуры кластера с переходом от набора дискретных атомных уровней к непрерывной зоне объемного металла. Наиболее интересным представляется исследование самого момента такого перехода, определение минимального числа атомов в кластере, при котором происходит его металлизация, то есть переход из непроводящего состояния типа “молекулярного диэлектрика” в состояние с металлической проводимостью. Специфические свойства нанообъектов могут с успехом использоваться в нелинейной оптике [6], в гетерогенном катализе [7], наноэлектронике [8]. Здесь важно установление предельных свойств нанообъектов и, следовательно, определение достижимых границ миниатюризации объектов.

На возможность наблюдения перехода металлического кластера в неметаллическое состояние с уменьшением его размера обратил внимание Верт-

хайм [9]. Позднее было опубликовано несколько экспериментальных работ, посвященных обнаружению этого перехода в различных металлических кластерах, осажденных на различные подложки. В этих работах измерялся “blue” сдвиг плазменной частоты [10], поляризуемость [11], изменение валентности [12], туннелирование электронов от нанокластера Fe к подложке GaAs [13]. Однако трактовать результаты этих экспериментов как следствие переходов кластеров в неметаллическое состояние затруднительно.

Переход кластеров Au и Pd, осажденных на TiO₂, в неметаллическое состояние исследовался в [7, 14] с использованием сканирующей туннельной спектроскопии (СТС). Обнаруженные особенности ВАХ нанокластеров металла свидетельствуют о наличии определенной “эффективной запрещенной зоны” в электронной структуре кластеров, ширина которой $E_G \rightarrow 0$ при увеличении размера кластера до $\sim 40 \text{ \AA}$ (500 атомов в кластере). Особенностью таких измерений является необходимость использования в качестве материала подложки узкозонного полупроводника, ширина запрещенной зоны которого еще позволяет проводить СТС измерения и в то же время достаточно велика по сравнению с эффективной зоной самого кластера, что сужает возможность использования данной методики.

В настоящей работе предложена альтернативная возможность экспериментального наблюдения перехода кластеров металлов в неметаллическое состояние с использованием обнаруженной зависимости интенсивностей линий мультиплетной структуры оже-спектров, определяемой процессами Костера–Кронига, от размера кластера. Как показано ни-

¹⁾ X.Ch. Lai, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, 621900, China.

²⁾ e-mail: mal@park.mephi.ru

же, такая зависимость должна наблюдаться для переходных металлов с $Z \leq 30$, если энергия спин-орбитального расщепления больше ширины валентной зоны. Переход Костера–Кронига – это оже-переход, в котором начальная вакансия (дырка) и заполняющий эту вакансию (дырку) электрон находятся на одной электронной оболочке [15] (см. рис.1). Появление вакансии (дырки) на уровне L_2 после воз-

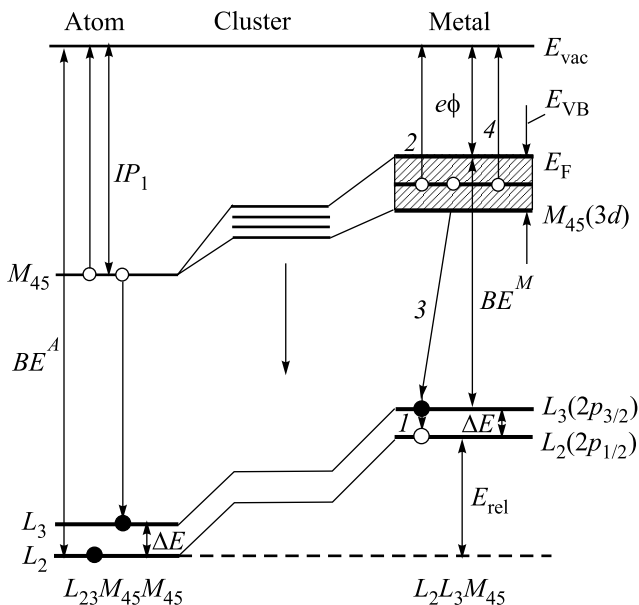


Рис.1. Схематическое изображение $L_{23}M_{45}M_{45}$ оже-переходов и $L_2L_3M_{45}$ процессов Костера–Кронига при переходе от атома к кластеру и макроскопическому металлу. BE^A и BE^M – энергии связи остовных электронов в атоме и металле, соответственно, IP – потенциал ионизации атома, ϕ – работа выхода металла, E_{rel} – энергия релаксации, E_F – уровень Ферми, E_{VB} – валентная зона. Первоначально образованная на уровне L_2 вакансия заполняется электроном с уровня L_3 (процесс 1). Выделившаяся энергия ΔE идет на возбуждение электрона в валентной зоне с образованием вакансии (дырки) в валентной зоне (процесс 2). Образовавшаяся в результате процесса 1 на уровне L_3 вакансию заполняет электрон из валентной зоны (процесс 3). Выделившаяся энергия идет на возбуждение электрона в валентной зоне с образованием вакансии (дырки) в валентной зоне (процесс 4). Процессы 1, 2 – процессы Костера–Кронига, процессы 3, 4 – сопровождающий их обычный оже-переход. В результате процессов Костера–Кронига и сопровождающего его оже-перехода конечное состояние оказывается трижды ионизованным

ла инициирует $L_2L_3M_{45}$ оже-переход, приводящий к переходу электрона с уровня L_3 на L_2 с возбуждением M_{45} электрона в валентной зоне (рис.1, процессы 1, 2). Этот процесс возможен только тогда, когда энергии спин-орбитального расщепления достаточно для возбуждения электрона в валентной зоне. Из-за большого перекрытия волновых функций электронов на уровнях L_2 и L_3 вероятности перехода Костера–Кронига на порядок [15] больше обычных оже-переходов $L_2M_{45}M_{45}$, $L_3M_{45}M_{45}$ (далее для краткости они обозначаются как $L_{23}M_{45}M_{45}$ оже-переходы). Следовательно, характерное время процесса Костера–Кронига существенно меньше времени $L_{23}M_{45}M_{45}$ перехода. Это приводит к тому, что доля предварительно созданных внешним излучением дырок на L_2 подуровне уменьшается. Следовательно, процесс Костера–Кронига приводит к уменьшению интенсивности I_2 линии $L_2M_{45}M_{45}$ по сравнению с интенсивностью I_3 линии $L_3M_{45}M_{45}$. По этой причине отношение интенсивностей этих линий аномально возрастает, достигая (например, для объемной меди) значения $I_3/I_2 \approx 8$, что значительно больше значения $I_3/I_2 \approx 2$, которое характерно для атомов Cu [16,17]. Это свидетельствует об отсутствии для атома перехода Костера–Кронига. Переход Костера–Кронига для объемного металла и кластера возникает, по-видимому, из-за наличия эффектов межатомной релаксации (рис.1).

В настоящей работе на примере кластеров меди экспериментально обнаружено, что величина отношения I_3/I_2 изменяется с уменьшением размера кластера от величины 7.8 при $R \approx 100 \text{ \AA}$ до 2.3 при $R \approx 20 \text{ \AA}$, что может свидетельствовать о переходе из металлического состояния Cu в состояние, не обладающее металлическими свойствами.

Исследование электронных состояний нанокластеров Cu, полученных методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО) атомов Cu на очищенную поверхность высокоориентированного пиролиитического графита (ВОПГ)³ проводилось при комнатной температуре в условиях сверхвысокого вакуума ($p \approx 5 \cdot 10^{-10}$ торр) в камере электронного спектрометра XSAM-800 с использованием рентгеновской фотоэлектронной (РФЭ) спектроскопии и оже-спектроскопии. РФЭ спектры и оже-спектры возбуждались рентгеновским излучением MgK_α линии с $h\nu = 1253.6 \text{ эВ}$. Контроль состава осажденного металла осуществлялся *in situ* с помощью РФЭ

действия излучения на расщепленный в результате спин-орбитального взаимодействия уровень L метал-

³В разработке методики ИЛО и получения с ее помощью нанокластеров Cu на ВОПГ принимал активное участие А. В. Зенкевич.

спектроскопии. Излучение YAG: Nd³⁺-лазера ($\lambda = 1.06$ мкм) с энергией $E = 80 \div 100$ мДж в режиме модулированной добротности ($\tau = 15$ нс) и частотой повторения импульсов 25 Гц фокусировалась на мишень из химически чистой меди. При помощи системы отклоняющих линз по заданной программе осуществлялось сканирование мишени, что позволило проводить осаждение в автоматическом режиме с изменением количества импульсов от 1 до 10^5 . Изменение параметров работы лазера, а также использование различной геометрии позволили изменять поток осаждаемых частиц Cu от 10^{12} до 10^{15} см⁻² при длительности импульса осаждения $\tau_{\text{и}} \approx 10^{-7} \div 10^{-6}$ с. Согласно [18], при плотностях мощности лазерного излучения $10^8 \div 10^9$ Вт/см² энергия атомов Cu составляла $10 \div 100$ эВ. Ионизованная компонента в атомарном пучке составляла до 5%. Согласно [19], осаждение атомов Cu на ВОПГ происходит в виде островков конечного размера. Дополнительные исследования, проведенные нами, по осаждению Cu на поверхность NaCl с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показали, что при изменении числа импульсов лазерного излучения от $2 \cdot 10^3$ до $6 \cdot 10^4$ можно формировать кластеры со средним размером от 20 до 100 Å со значительно более узким их распределением по размерам по сравнению с термическим осаждением [4].

В экспериментах измерялись зависимости интенсивности линий $L_{23}M_{45}M_{45}$ оже-переходов в Cu от числа импульсов лазерного излучения (N) в диапазоне от 500 до $8 \cdot 10^4$. Для пересчета этих зависимостей от размера кластера (или числа атомов в кластере) использовалась следующая методика. Сначала измерялись при разном числе N импульсов лазерного излучения интенсивности J_1 и J_2 двух РФЭ линий: $\text{Cu}2p_{3/2}$ и $\text{Cu}3d$, с длинами пробегов фотоэлектронов λ_1 и λ_2 , отношение которых может быть представлено в виде:

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{J_1^0}{J_2^0} \cdot \frac{(1 - e^{-d/\lambda_1})}{(1 - e^{-d/\lambda_2})}, \quad (1)$$

где d – номинальная толщина осажденной пленки, состоящей из кластеров, J_1^0 и J_2^0 – интенсивности линий при $d \gg \lambda$.

Согласно (1), зная $\lambda_1 = 13$ Å для электронов орбитали $\text{Cu}2p_{3/2}$ (энергия связи $BE_{2p} = 932.5$ эВ) и $\lambda_2 = 50$ Å для $\text{Cu}3d$ ($BE_{3d} \approx 5$ эВ) [19], нетрудно найти зависимость $d = f(N)$, которая оказалась линейной: $d = K \cdot N$, где $K \approx 0.002$ Å/имп при $N = 20 \div 2000$ импульсов и $K \approx 0.001$ Å/имп при $N = 4000 \div 16000$ импульсов. Принимая во внимание, что исследуемая пленка Cu состоит из кластеров со средним размером $\langle R \rangle$ и плотностью n_0 , можно свя-

зать номинальную толщину пленки d с величинами $\langle R \rangle$ и n_0 :

$$\langle R \rangle = \left(\frac{3}{2\pi n_0} d \right)^{1/3}. \quad (2)$$

Учитывая установленную линейную зависимость величины d от N , можно найти соотношение между средним размером кластера и числом импульсов N лазерного излучения:

$$R = \left(\frac{3K}{2\pi n_0} N \right)^{1/3}. \quad (3)$$

Плотность кластеров меди на ВОПГ $n_0 \approx 2 \cdot 10^{-4}$ Å⁻² и близка к известной в литературе для Cu на углероде $n = 1.92 \cdot 10^{-4}$ Å⁻² [19]. Эта методика определения средних размеров кластеров была проверена нами на системе Au/NaCl путем сравнения с прямыми измерениями распределения кластеров по размерам методами ПЭМ [3]. Отметим, что данная методика позволяет определять средний размер кластеров и проводить их исследование *in situ* в камере спектрометра.

На рис.2 представлены РФЭ спектры $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$ (а) и спектры оже-переходов $L_{23}M_{45}M_{45}$ (б) для эталонных образцов кристаллической меди. Видно, что спин-орбитальное расщепление $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$ составляет $\Delta E = 19.8$ эВ, что совпадает со значением, известным в литературе [15]. Отношение интенсивностей линий L_3 и L_2 составляет $I_3/I_2 \approx 8$. В спектре $L_3M_{45}M_{45}$ наблюдаются дополнительные спутники при $E_{\text{кин}}$, меньших энергии перехода. Причиной появления спутников является взаимодействие оже-электронов с трижды ионизованными M_{45} валентными электронными состояниями (см. рис.1), возникающими в результате процесса Костера–Кронига.

Спектры оже-переходов $L_3M_{45}M_{45}$ и $L_2M_{45}M_{45}$ в меди, осажденной на поверхность ВОПГ, в зависимости от числа лазерных импульсов N представлены на рис.3. Видно, что с увеличением числа импульсов N интенсивность линии L_3 возрастает быстрее, чем интенсивность линии L_2 .

Используя измеренные спектры $L_{23}M_{45}M_{45}$ переходов в зависимости от числа лазерных импульсов N , построена зависимость отношения интенсивностей I_3/I_2 от средних размеров кластеров (рис.4). Переход от числа импульсов к средним размерам кластеров Cu производился в соответствии с формулой (3). Видно, что с увеличением размера нанокластеров от 18 до 100 Å отношение интенсивностей I_3/I_2 линий $L_3M_{45}M_{45}$ и $L_2M_{45}M_{45}$ увеличивается от 2.2 до 7.8. Следует отметить, что для объемного твердого тела это отношение стремится к 8 [16, 17]. Это свидетельствует о присутствии в исследуемых

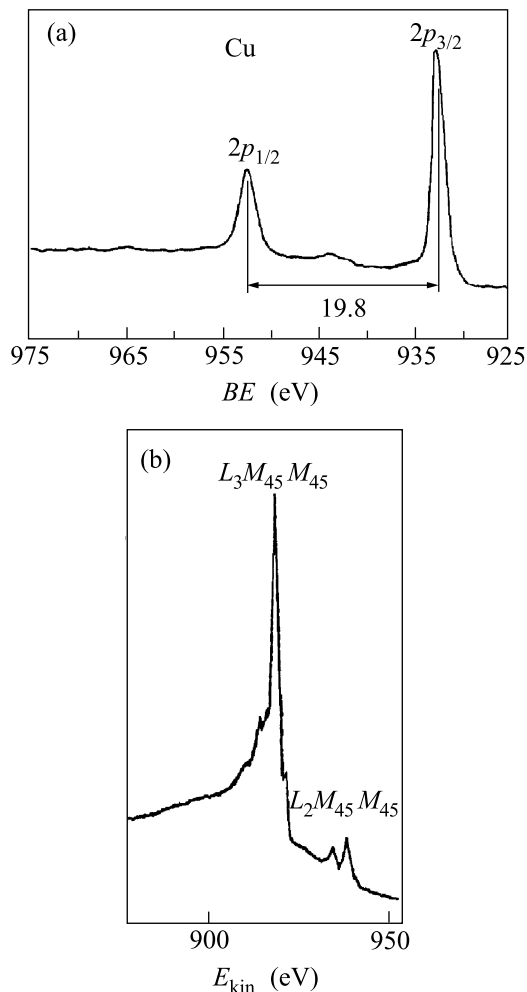


Рис.2. Рентгеновские фотоэлектронные 2p_{1/2} и 2p_{3/2} спектры (а) и L₃M₄₅M₄₅ и L₂M₄₅M₄₅ оже-спектры эталонной меди (б)

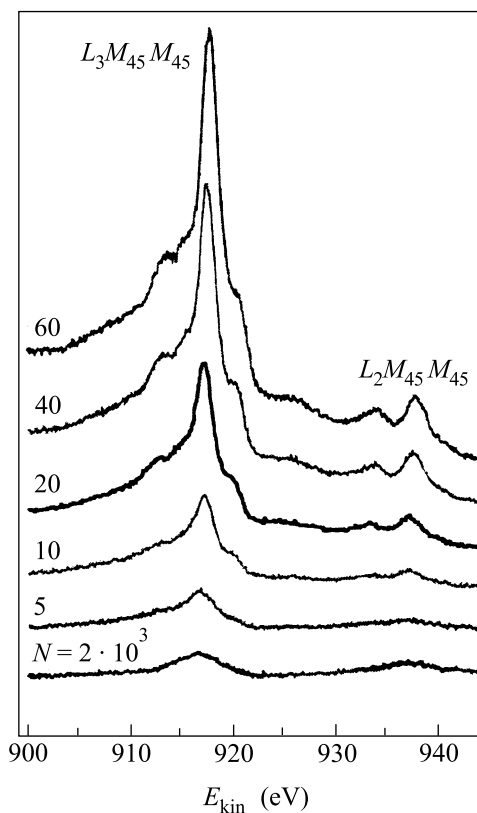


Рис.3. Зависимости интенсивностей линий оже-переходов L₃M₄₅M₄₅ и L₂M₄₅M₄₅ в Cu на ВОПГ от числа импульсов N

оже-спектрах нанокластеров Cu процессов Костера–Кронига, вероятность которых зависит от размера кластера. Отклонение от отношения $I_3/I_2 \approx 2$, соответствующего переходам в атомах Cu, наблюдается уже при $R_c \approx 20 \text{ \AA}$. Это значение радиуса R_c можно трактовать как размер кластера, ниже которого начинают проявляться неметаллические свойства кластера.

Согласно проведенным оценкам, число атомов Cu в кластере радиуса $R_c \approx 20 \text{ \AA}$, составляет $n \approx 1/2(R/R_0)^3$ атомов ($R_0 = 3.61 \text{ \AA}$ – радиус Вигнера–Зейтца для Cu). Отметим, что в кластере размера $R_c \approx 20 \text{ \AA}$ доля атомов, находящихся в приповерхностном слое n_s и в объеме n_v , составляет $n_s/n_v \approx 0.4$ и $n_v/n \approx 0.6$, соответственно. Различие электронных состояний поверхностных атомов по отношению к объемным является причиной поверхностного сдвига энергии связи остовных электронов атомов

в кластере металлов [9, 20], зависящей от плотности электронных состояний в валентной зоне, которая определяется средним размером нанокластера [1, 20]. Результаты работ [9, 20] свидетельствуют об эволюции электронных состояний при переходе от металлического состояния к атомному через промежуточные состояния нанокластеров. Действительно, электронная конфигурация внешних оболочек атома меди – $3d^{10}4s^1$. В результате $s - d$ -гибридизации валентной зоной Cu является $3d^{9.6}4s^{1.4}$ [21]. Следовательно, при уменьшении размера кластера (переход от твердого тела к атому) имеет место регибридизация, и в его электронной структуре зоны $3d^{10-x}4s^{1+x}$ величина x должна зависеть от размера кластера R_c , изменяясь от $x = 0$ при $R_c \rightarrow 0$ до $x = 0.4$ при $\langle R \rangle \rightarrow \infty$.

Обнаруженное в проведенных экспериментах увеличение отношений интенсивностей линий I_3/I_2 оже-перехода $L_2L_3M_{45}$ в меди от 2.2 до 7.8 при увеличении размера кластера от 20 до 100 \AA может быть связано с процессом Костера–Кронига в системах с конечным числом атомов меди, объясняемым в рамках существующих механизмов эволюции электронных состояний металлических нанокластеров. С умень-

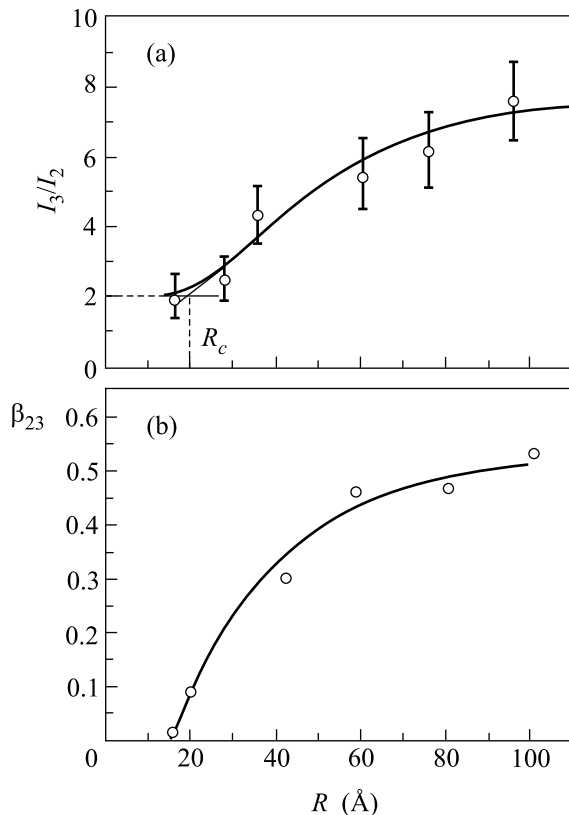


Рис.4. Зависимость отношения интенсивностей I_3/I_2 линий оже-переходов $L_3M_{45}M_{45}$ и $L_2M_{45}M_{45}$ от размеров нанокластеров Cu (а) и зависимость вероятности процесса Костера–Кронига от размеров нанокластеров Cu (б)

шением размера нанокластера степень гибридизации x уменьшается от 0.4 до 0 и валентная зона сужается [6, 16], что может свидетельствовать об исчезновении структуры валентной зоны, а следовательно, о переходе при исследуемых покрытиях поверхности ВОПГ атомами Cu к атомоподобным электронным волновым функциям. В этом случае вероятность процесса Костера–Кронига должна уменьшаться и в пределе отдельных атомов Cu стремиться к нулю. При этом отношение интенсивностей линий I_3/I_2 должно стремиться к отношению статистических весов $(2j + 1)$ расщепленных $j = l \pm s$ подуровней и равно 2 для $Cu2p_{3/2}$ и $Cu2p_{1/2}$.

Следуя [16], отношение интенсивностей I_3/I_2 может быть связано с вероятностью β_{23} процесса Костера–Кронига:

$$\frac{I_3}{I_2} = \left(\frac{\beta_{23} + n_3/n_2}{1 - \beta_{23}} \right) \cdot \frac{\Gamma_3}{\Gamma_2}. \quad (4)$$

Здесь, величины n_2 и n_3 – заселенности дырками атомных уровней L_2 и L_3 , определяемые статисти-

ческими весами состояний, и для меди это отношение $n_3/n_2 = 2$, величины Γ_3 и Γ_2 – ширины уровней L_3 и L_2 . Для кристаллической меди $\beta_{23} = 0.64$ [16]. Используя (4) и зависимость отношения I_3/I_2 от размера кластера R (рис.4а), можно получить зависимость вероятности β_{23} от R . Эта зависимость представлена на рис.4б. Здесь было учтено, что для атомарной меди величина $\Gamma_3/\Gamma_2 \approx 1$, а для кристаллической меди $\Gamma_3/\Gamma_2 \approx 1.1$. Из рисунка видно, что вероятность процесса Костера–Кронига уменьшается до нуля для кластеров с размером $R = R_c \approx 20 \text{ \AA}$.

Эмиссия электронов M_{45} из валентной зоны в процессе Костера–Кронига будет иметь место при условии, если энергия спин-орбитального расщепления $\Delta E = E_{L_3} - E_{L_2}$ будет больше ширины валентной зоны E_{VB} [22]. Для меди это условие выполняется, и, следовательно, процесс Костера–Кронига будет наблюдаться. Оценки показывают, что неравенство

$$\Delta E > E_{VB}(M_{45}|L_2^*), \quad (5)$$

всегда выполняется. Здесь $E_{VB}(M_{45}|L_2^*)$ – энергия связи $M_{45}(3d)$ электронов в присутствии дырки на $L_2(2p_{1/2})$ уровне.

В приближении эквивалентных орбиталей [23] условие (5) представляется в виде

$$\Delta E > E_{VB}^{z+1}(M_{45}). \quad (6)$$

Так как для Cu ($Z = 29$) $\Delta E = 19.8 \text{ эВ}$ и $E_{VB}^{z+1}(M_{45}) = 10.2 \text{ эВ}$ (для Zn ($Z = 30$)), то неравенство (6) всегда выполняется.

Принимая во внимание, что расстояние между линиями мультиплетной структуры Cu в газовой и кристаллической фазах сохраняется [15], можно показать, что энергетические условия существования процесса Костера–Кронига для атомов не выполняются. Действительно, сравнивая величину Cu $\Delta E \approx 19.8 \text{ эВ}$ с потенциалом ионизации иона $Cu^+ IP_1 \approx 20 \text{ эВ}$ видно, что $\Delta E < IP_1$. Это свидетельствует об отсутствии процесса Костера–Кронига в атоме. Таким образом, переход Костера–Кронига возможен лишь в металлической меди и не происходит в атомах Cu, что, на наш взгляд, связано с эффектами межатомной релаксации, которая приводит к уменьшению IP_1 на величину порядка E_{rel} (рис.1). Подтверждением этому являются результаты работы [16], где отношение было равно $I_3/I_2 \approx 7.85$ для металлической меди и $I_3/I_2 \approx 2.17$ для паров Cu.

Таким образом, наблюдаемая зависимость отношения интенсивностей I_3/I_2 оже-перехода $L_2L_3M_{45}$ от размера нанокластеров Cu, осажженных на ВОПГ, можно связать с исчезновением процессов Костера–

Кронига при уменьшении размера кластера и, следовательно, с переходом из металлического состояния Cu в неметаллическое с квазиатомными волновыми функциями. Число атомов, а следовательно, и размер кластера (R_c), при котором должен происходить переход в металлическое состояние, можно оценить для простейшего случая s -зоны из условия наступления делокализации s -электронов, то есть когда расстояние между уровнями $\delta E \approx E_{VB}/2n$ будет сравнимо с kT . Тогда величина $R_c \approx R_0(E_{VB}/kT)^{1/3} \approx 22 \text{ \AA}$ ($E_{VB} \approx 5 \text{ эВ}$ – ширина валентной зоны), что соответствует числу атомов в кластере $n \approx 100$ атомов. Размер кластера $R_c \approx 22 \text{ \AA}$ сравним с размером $R_c \approx 20 \text{ \AA}$, определенным из зависимости I_3/I_2 (см. рис.4b) для Cu, что является дополнительным подтверждением того, что при размерах кластеров $R \approx R_c \approx 20 \text{ \AA}$ наблюдается переход в неметаллическое состояние нанокластеров Cu на ВОПГ.

Представленные в настоящей работе результаты позволяют исследовать переход в металлическое состояние кластеров $3d$ металлов на различных подложках, измеряя лишь $L_2L_3M_{45}$ оже-переходы с участием процесса Костера–Кронига. Для элементов с $Z \leq 30$ (Zn) процесс Костера–Кронига возможен, так как разность энергий между $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ (ΔE) больше энергии связи $3d$ электронов (E_{VB}), то есть $\Delta E > E_{VB}$. Для элементов с $Z > 30$ процесс Костера–Кронига маловероятен, так как значение E_{VB} увеличивается быстрее, чем ΔE с увеличением Z . Следует отметить, что серия $L_{23}M_{45}M_{45}$ оже-линий сопровождается линией РФЭ спектров и возбуждается одним и тем же MgK_α источником.

Можно обратить внимание на существование аналогии в характере оже-спектров $L_{23}M_{45}M_{45}$ переходных металлов и нанокластеров (в частности, Cu). Как показано в [24, 25], для металлов с $Z > 30$, для которых эффективное кулоновское взаимодействие U_{eff} двух дырок в конечном состоянии $L_{23}M_{45}M_{45}$ перехода больше ширины Γ зоны, $U_{\text{eff}} > 2\Gamma$, наблюдается квазиатомная структура оже-спектров и процесс Костера–Кронига отсутствует [26]. Для металлов с $Z \leq 30$, наоборот, $U_{\text{eff}} < 2\Gamma$, спектры отражают зонную структуру и процесс Костера–Кронига наблюдается.

В нанокластерах Cu на ВОПГ с уменьшением их размера также наблюдается сужение валентной зоны [20], что свидетельствует о переходе от зонной к квазиатомной структуре валентной зоны. При этом, как уже было отмечено, также исчезает переход Костера–Кронига.

1. Э. Л. Нагаев, УФН **162**, 49 (1992).
2. W. A. de Heer, Rev. Mod. Phys. **65**, 611 (1993).
3. В. Д. Борман, А. В. Зенкевич, С. Ч. Лай и др., Письма в ЖЭТФ **72**, 216 (2000).
4. В. Д. Борман, А. В. Зенкевич, М. А. Пушкин и др., Письма в ЖЭТФ **73**, 11 (2001).
5. A. V. Zenkevitch, M. A. Pushkin, V. N. Tronin et al., Phys. Rev. **B65**, 0734 (2001).
6. D. Ricard, P. Ronssgnol, and C. Flytzanie, Opt. Lett. **10**, 511 (1985).
7. M. Valden, X. Lai, and D. W. Goodman, Science **281**, 1647 (1998).
8. S. H. M. Persson and L. Olofson, Appl. Phys. Lett. **74**, 2546 (1999).
9. P. H. Citrin and G. K. Wertheim, Phys. Rev. **B27**, 3176 (1983).
10. N. Nilius, N. Ernst, and H.-J. Freund, Phys. Rev. Lett. **84**, 3994 (2000).
11. W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer et al., Phys. Rev. **B31**, 2539 (1985).
12. M. Lübcke, B. Sonntag, W. Niemann et al., Phys. Rev. **B34**, 5184 (1986).
13. P. First, J. Stroschio, and R. Dragoset, Phys. Rev. Lett. **63**, 1416 (1989).
14. C. Xu, X. Lai, G. W. Zaiac, and D. W. Goodman, Phys. Rev. **B56**, 13464 (1997).
15. *Электронная и ионная спектроскопия твердых тел*, под ред. Л. Фирмэнса, Дж. Вэнника и В. Декейсера, М.: Мир, 1981.
16. Lo I Yin, I. Adler, M. H. Chen, and B. Vrasemann, Phys. Rev. **A73**, 897 (1973).
17. Seppo Aksela, and Jyrki Sivonen, Phys. Rev. **A25**, 1243 (1982).
18. A. Zenkevitch, J. Chevallier, and I. Khabelashvili, Thin Solid Films **311**, 119 (1997).
19. D.-Q. Yang, M. Meunier, and E. Sacher, Appl. Surf. Sci. **173**, 134 (2001).
20. V. N. Nevolin, A. V. Zenkevitch, X. Ch. Lai et al., Laser Physics **11**, 45 (2001).
21. A. R. Williams, and N. D. Lang, Phys. Rev. Lett. **40**, 954 (1978).
22. M. H. Chen, B. Vrasemann, and V. O. Kostroum, Phys. Rev. **A4**, 1 (1971).
23. S. P. Kowalchuk, Phys. Rev. **B8**, 2387 (1973).
24. E. Antonides, E. C. Janse, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. **B15**, 4 (1977).
25. G. A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **39**, 504 (1977).
26. N. Martenson and R. Naholm, Phys. Rev. **B24**, 7121 (1981).