

# Влияние вторичных электронов на выход электронно-стимулированной десорбции нейтральных атомов в зависимости от локализации остоновых возбуждений в подложке

© В.Н. Агеев, Ю.К. Кузнецов, Н.Д. Потехина

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: adslab@ms.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 27 ноября 2006 г.)

Выполнен сравнительный анализ изменения выхода электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) нейтральных частиц из слоев атомов щелочных металлов и Ва, нанесенных на поверхность металла, покрытого пленкой кислорода (O/W, O/Mo) или германия (Ge/W), в зависимости от энергии  $E$  пучка облучающих электронов. Выход  $q(E)$  атомов сравнивается с сечениями ионизации тех остоновых уровней, потенциалы ионизации которых совпадают с порогами выхода ЭСД атомов. Обсуждаются три типа зависимостей  $q(E)$  и выявляется роль вторичных электронов, образованных в подложке при ее облучении электронами, в каждом типе зависимости выхода ЭСД от  $E$ . Анализ проводится на основе экспериментальных работ авторов, выполненных в последние годы, начиная с 1991 г. Показано, что тип зависимости  $q(E)$  определяется как местом локализации атома, возбуждаемого электронным пучком, так и степенью локализованности остонового возбуждения, приводящего к ЭСД.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (госконтракт № 02.434.11.2027).

PACS: 68.43.Rs, 68.47.De, 79.20.La

**1.** При изучении электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) некоторых атомов (Li, Cs, Ba) из адсорбированных слоев на поверхности окисленного вольфрама в работах [1–4] были получены два типа зависимостей выхода нейтральных частиц от энергии бомбардирующих электронов  $E$ :  $q^I(E)$  и  $q^{II}(E)$  (рис. 1). Обе зависимости имеют свои пороги начала десорбции, резкий подъем выхода до максимума  $E_m$ , затем плато и спад с ростом  $E$ . Но характер спада разный для зависимостей типов I и II: очень медленный для  $q^I(E)$  вплоть до  $E = 300$  eV и более резкий для кривых  $q^{II}(E)$ , начинающийся при  $E > 100$  eV.

Кривые выхода типа I с порогом  $E_c = 25$  eV были получены при ЭСД атомов Li, Cs, Na, K [1–4] с поверхности окисленного вольфрама при  $T = 300$  и  $77$  K и отсутствовали при ЭСД атомов Ba [3,4].

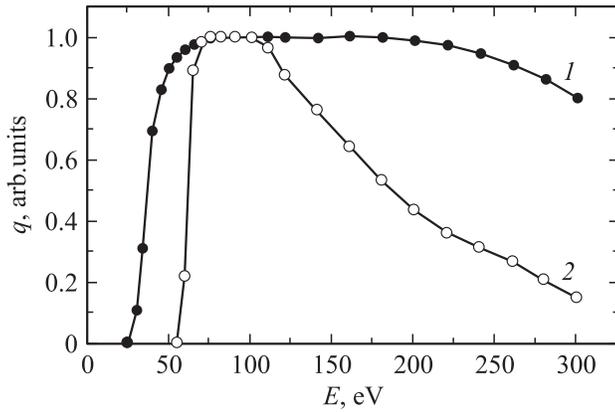
Выход ЭСД типа II наблюдался только при низкой температуре  $T = 77$  K для Li, Cs, Ba и исчезал при небольшом нагреве ( $T > 120$  K). В этом случае отмечены разные пороги появления нейтральных частиц  $E_c = 55$  eV (Li), 25 eV (Cs), 25 и 90 eV (Ba) и исчезновение их выхода с ростом покрытия  $\theta$  при  $\theta_{Li} > 0.875$ ;  $\theta_{Cs} > 0.3$ ;  $\theta_{Ba} > 0.1$ . При этом выход ЭСД нейтральных частиц типа II из адслоя Li наблюдался при его адсорбции только на толстом слое окисла, а из слоев Cs и Ba — независимо от степени окисления вольфрама.

Распределение десорбированных нейтральных частиц по их кинетическим энергиям также различны для каналов ЭСД типов I и II. При  $T = 300$  K, когда наблюдались зависимости выхода нейтральных частиц от  $E$  только типа I  $q^I(E)$ , энергораспределения (ЭР) десорбированных атомов Li и Cs представляли собой колоколообразные

кривые с одним максимумом. При низкой температуре,  $T = 77$  K, ЭР атомов Li и Cs состояли из двух пиков, отличающихся положением максимумов и полушириной [1,2,4]. Один из пиков ЭР нейтральных частиц был связан с зависимостью от энергии выхода ЭСД типа I  $q^I(E)$ , а второй — с зависимостью  $q^{II}(E)$ .

Анализ полученных результатов привел нас в работах [1–4] к выводу о наличии двух каналов ЭСД нейтральных частиц из слоев адатомов на поверхности окисленного вольфрама, отличающихся электронными процессами при ЭСД.

ЭСД типа I мы связывали, следуя модели, предложенной в работе [5], с ионизацией остонового электрона  $2s$  в атоме кислорода, так как порог появления ЭСД нейтральных частиц  $E_c = 25$  eV близок к энергии уровня  $2s$  O ( $E_{2s,O} = 28.5$  eV [6]), а ЭСД типа II — с ионизацией остоновых уровней самих адатомов, находящихся или в физадсорбированном состоянии (Li, Ba), или в хемосорбированном, но энергетически менее выгодном неравновесном состоянии адсорбции (Cs, Ba в положении bridge). Разный характер спада  $q(E)$  с ростом энергии электронов в этих каналах ЭСД (рис. 1) объяснялся в работах [1–4] разным участием вторичных электронов в ионизации остоновых уровней кислорода подложки и адатомов. Предполагалось, что при большой энергии бомбардирующих электронов возникает много вторичных электронов, способных добавочно ионизовать кислорода подложки, замедляя спад  $q^I(E)$  при больших  $E > E_m$ , но не участвующих в ионизации адатомов в канале II ЭСД из-за большей удаленности адатомов от поверхности по сравнению с кислородом подложки.



**Рис. 1.** Нормированные зависимости выхода ЭСД атомов Li с поверхности окисленного W по каналам I и II ЭСД от энергии  $E$  электронного пучка. 1 —  $q^I(E)$  при  $T = 300$  K, 2 —  $q^{II}(E)$  при  $T = 77$  K.

В настоящей работе этот вопрос изучен более детально. Рассмотрим все физические процессы, приводящие к ЭСД нейтральных частиц, и обсудим влияние вторичных электронов на их протекание в обоих каналах ЭСД.

**2.** В соответствии с принятой в [1–5] моделью в канале ЭСД типа I после ионизации уровня  $2s$  O происходит внутриатомный Оже-процесс  $L_1VV$ , в котором один из  $2p$ -электронов кислорода, образующих валентную зону подложки, нейтрализует  $2s$  O дырку, а другой вылетает из зоны, захватывается адатомом, находящимся на поверхности в ионном состоянии, и нейтрализует его. При этом электронная оболочка адатома щелочного металла (ЩМ) разбухает, а ион кислорода под ним теряет два электрона и, наоборот, сжимается. Адатом ЩМ смещается к поверхности под действием ион-дипольного притяжения. Если заряд кислорода восстанавливается за счет подложки быстрее, чем происходит реионизация адатома, то между их оболочками возникает отталкивание и адатом слетает в виде нейтральной частицы. Тогда выход ЭСД нейтральных частиц по каналу I ЭСД из адслоев ЩМ на поверхности окисленного вольфрама записывается в виде [7]

$$q^I(E) = J_0/i_e = N_A Q^{2sO}(E) w_0 P_0 = N_A Q^I(E) \text{ (at/el)}, \quad (1)$$

где  $J_0$ ,  $i_e$  — потоки слетающих нейтральных частиц и падающих электронов соответственно;  $N_A$  — концентрация адатомов;  $Q^{2sO}$  — вероятность образования и Оже-распада вакансии  $2s$  O;  $w_0$  — вероятность Оже-нейтрализации;  $P_0$  — вероятность того, что нейтральная частица покинет поверхность без реионизации;  $Q^I$  — сечение ЭСД нейтральных частиц по каналу I. Величина  $P_0$  зависит от соотношения скоростей реионизации  $R_i(x)$  нейтральной частицы и релаксации заряда на кислороде за счет подложки. В работах [4–8] показано, что

$$P_0 = 1/(R_i \tau + 1), \quad (2)$$

где  $\tau$  — время релаксации заряда на атоме кислорода, определяемое временем жизни ионизованного кисло-

рода после Оже-процесса;  $R_i = R(x_i)$  — вероятность реионизации в точке  $x_i$ , из которой нейтральная частица начинает движение к поверхности. Из (1) и (2) имеем

$$q^I(E) = N_A Q^{2sO}(E) w_0 / (R_i \tau + 1). \quad (3)$$

В этой формуле от энергии  $E$  падающего электрона явно зависит только входящее в  $Q^{2sO}(E)$  сечение ионизации уровня  $2s$  кислорода  $\sigma_{2sO}(E)$ , а процессы Оже-нейтрализации и реионизации адатома, а также релаксация заряда в подложке предполагаются не зависящими от  $E$  и определяются распределением электронной плотности в подложке и адатоме. Тогда зависимость выхода ЭСД нейтральных частиц от энергии первичного электрона  $q^I(E)$  должна определяться зависимостью сечения ионизации уровня  $2s$  O от  $E$  —  $\sigma_{2sO}(E)$ . Так обстоит дело без учета вторичных электронов.

Вторичные электроны, возникающие под действием облучения поверхности электронным пучком с энергией  $E$ , можно разделить на те, которые вылетают с поверхности в вакуум, и те, которые оказываются в зоне проводимости внутри твердого тела. Распределение по энергиям вылетающих из объема вторичных электронов имеет две особенности [9,10]: большой максимум вблизи  $E_2 = 2-3$  eV — истинно вторичные электроны, и значительно меньший по величине максимум, образованный из упругоотраженных и Оже-электронов с энергией  $E_2$  вблизи энергии первичного пучка  $E$ . Между этими максимумами находится область неупругоотраженных электронов, выход которых  $\eta(E)$  для тяжелых элементов ( $Z > 40$ ) монотонно увеличивается с ростом  $E$  до 1 keV, а затем переходит в плато  $\eta = 0.4-0.5$  вплоть до  $10^3$  keV. Доля упругоотраженных электронов уменьшается с ростом  $E$  и при  $E > 100$  eV не превышает нескольких процентов от первичного пучка. Вторичные электроны с энергией больше пороговой  $E_2 > E_c$  могут участвовать в ионизации адатомов и атомов подложки. В работе [11] изучалось влияние вторичных электронов на сечение ионизации  $1s$  атомов C, N, O, Na и было показано, что вторичные электроны увеличивают сечение ионизации адатомов на поверхности W(100) лишь в пределах 5%. Вклад вторичных электронов в фото- и электронно-стимулированную десорбцию обсуждался также в работе [12], где высказано мнение, что вторичные электроны лишь усиливают действие прямого механизма, если последний чем-то подавлен, и этот вклад составляет не более 35%.

Вторичные электроны, попадающие в зону проводимости с энергией выше уровня Ферми  $E_2 > E_F$ , возникают в результате каскадных процессов, сопровождающих образование остовных дырок, и в результате многократного рассеяния. Эти электроны могут увеличить скорость релаксации на ионе кислорода и влиять на вероятность нейтрализации и ионизации адатома. Распределение этих электронов по энергиям зависит от плотности свободных состояний выше  $E_F$  и вероятности их заселения, т. е. от энергии  $E$  первичных электронов, поскольку вероятности возбуждения уровней подложки

и заселения зоны проводимости зависят от энергии первичного пучка. Таким образом, все величины ( $\tau$ ,  $w_0$ ,  $R_i$ ), определяющие вклад ЭСД нейтральных частиц в формуле (3), могут зависеть от энергии  $E$  первичного пучка за счет вторичных электронов, заселяющих зону проводимости. Для выяснения их роли в каналах I и II ЭСД нейтральных частиц из адслоев на поверхности окисленного вольфрама проведем сравнение относительного выхода ЭСД атомов Li, Cs, Ba,  $q_i(E) = q_i(E)/q_i^{\max}(E)$  из работ [1–5] с приведенными сечениями ионизации  $\sigma_i(E)/\sigma_i^{\max}$  участвующих в ЭСД уровней.

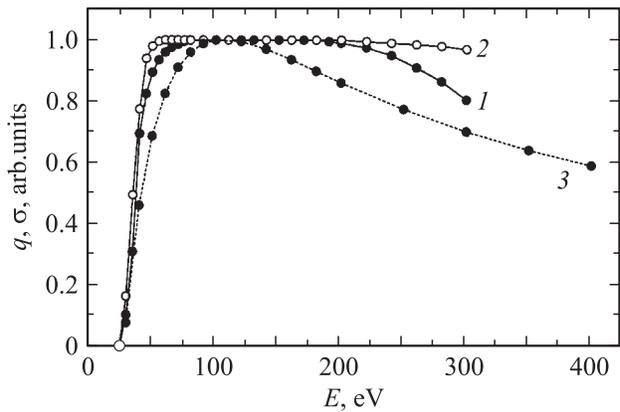
Сечения ионизации различных уровней в атомах вычислялись с помощью полуэмпирической формулы, полученной в работах [13,14], и параметров  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$ , подобранных в [14] для всех атомов из сравнения с экспериментом или с наиболее точными теоретическими расчетами. Согласно [13,14], сечение ионизации  $i$ -го уровня в атоме электронами в энергии  $E$  может быть описано формулой

$$\sigma_i(E) = a_i n_i (1/P_i^2) [\ln(E/P_i)/(E/P_i)] \times \{1 - b_i \exp[-c_i(E/P_i - 1)]\}, \quad (4)$$

где  $P_i$  — потенциал ионизации  $i$ -й электронной оболочки ( $E > P_i$ ),  $n_i$  — число электронов на ней,  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$  — подгоночные параметры, таблицы для которых приведены в [14]. Формула (4) не описывает особенностей в сечении ионизации, давая общий ход зависимости  $\sigma(E)$ .

На рис. 2 дано сравнение выхода ЭСД атомов Cs и Li по каналу I ЭСД с сечением ионизации уровня  $2s$  O, вычисленным по формуле (4). Из рис. 2 видно, что в пределах точности эксперимента и формулы (4) выход  $q^1(E)$  ЭСД атомов Li и Cs близко следует зависимости от  $E$  сечения ионизации  $\sigma_{2sO}(E)$ . Отметим, однако, более быстрый подъем выхода  $q^1(E)$  сразу за порогом ( $E > E_c$ ) и более затяжной спад  $q^1(E)$  при  $E > E_m$  по сравнению с сечением ионизации. При этом абсолютное значение сечений ЭСД щелочных металлов ( $Q^1 \sim 6-8 \cdot 10^{22} \text{ cm}^2$  при  $E = 80 \text{ eV}$  [8]) меньше сечения ионизации уровня  $2s$  O для свободного атома ( $\sigma_{2sO}^{\max} = 1.6 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ ) более чем на пять порядков величины за счет вероятностей остальных процессов в механизме ЭСД нейтральных частиц (Оже-нейтрализация адсорбированного иона  $w_0$ , релаксация заряда на кислороде  $\tau^{-1}$  и реионизация нейтральных частицы  $R_i$  в формулах (1)–(3)). Существует две причины для более резкого роста выхода  $q^1(E)$  сразу за порогом ЭСД по сравнению с сечением ионизации.

Во-первых, это возможность разрешенного перехода электрона  $2s$  O в возбужденное состояние системы, вероятность которого гораздо больше вероятности ионизации [15] и которое быстро разрушается. Во-вторых, увеличение плотности электронов в зоне проводимости за счет вторичных электронов увеличивает скорость релаксации заряда на кислороде и уменьшает вероятность реионизации адатома, что приводит к росту



**Рис. 2.** Нормированные зависимости от  $E$  выхода атомов Li и Cs по каналу I ЭСД с поверхности O/W и сечения ионизации уровня  $2s$  O. 1 —  $q_{\text{Li}}^1(E)$ , 2 —  $q_{\text{Cs}}^1(E)$ , 3 —  $\sigma_{2sO}(E)$ .

множителя  $P_0 = 1/(R_i \tau + 1)$  в формуле (3) при  $E > E_c$ . Оба фактора делают рост  $q^1(E)$  с ростом  $E$  вблизи порога более резким, чем рост  $\sigma(E)$ .

При больших энергиях электронного пучка  $E > E_m$  более медленный спад  $q^1(E)$ , чем  $\sigma_{2sO}(E)$ , на рис. 2 объяснен в [1–4] ростом количества вторичных электронов с энергией  $E \gg E_c$  и их добавочным вкладом в ионизацию  $2s$ -оболочки кислорода, хотя этот вклад может быть и не очень велик.

Переход основного электрона  $2s$  O в возбужденное состояние возможен в случае, если в зоне проводимости вблизи уровня Ферми  $E_F$  имеется резкий пик плотности гибридного состояния ( $2p\text{ O} + nd\text{ W}$ ). При переходе в него электрона  $2s$  O образуется остоновый экситон, впоследствии распадающийся, но обеспечивающий повышение плотности электронов в зоне проводимости. Образование остонового экситона могло бы привести к появлению острого пика вблизи порога  $q^1(E)$  (с шириной, соответствующей ширине конечного возбужденного состояния). Такие острые пики действительно наблюдались, например, в работах [16,17], где изучалась фотостимулированная десорбция (ФСД) из слоев молекул CO, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, адсорбированных на металле, при возбуждении остоновых  $1s$ -состояний в атомах N, C, O этих молекул, а также при возбуждении  $3d$ -остонового состояния подложки. Возможность измерения остоновых пиков в этих случаях связана с большей локализацией возбужденного состояния адсорбированной молекулы, чем адатома, а также с использованием приборов высокого разрешения. Острые пики вблизи порогов ФСД и ЭСД ионов H<sup>+</sup>, O<sup>+</sup>, F<sup>+</sup> наблюдались и при возбуждении остоновых уровней в оксидах различных элементов в работах [18–21].

Существование гибридного состояния [ $2p\text{ O} + 5d\text{ W}$ ] с большим пиком плотности состояний в зоне проводимости прямо или косвенно подтверждается работами [22–27]. В работе [22] рассчитан  $K$ -край спектра поглощения кислорода в оксидах  $3d$ -переходных металлов и показано, что два первых пика на краю рентге-

новского спектра (XPS) возникают от перехода в незаполненное состояние  $[2pO+3d(TM)]$  зоны проводимости с образованием остонового экситона. В работах [23,24] получены спектры потерь энергии электронов на краю  $K$ -поглощения  $3d$ -оксидов и показано, что первые пики потерь также объясняются возникновением остонового  $1s$ -экситона на кислороде. При этом оказалось, что чем больше незаполненных  $d$ -состояний в атоме металла, тем интенсивнее первые пики потерь [22–24].

Работа [25] посвящена расчету электронной плотности окисла  $WO_3$ , а в работах [26,27] были экспериментально получены спектры рентгеновского поглощения окислов  $WO_3$  и  $MoO_3$ , подвергнутых ультрафиолетовому (УФ) облучению и воздействию паров  $H_2$  и  $Hg$ . Под влиянием этих воздействий каталитически инертные окислы становятся каталитически активными [26] и меняют свой цвет [27], что приписывается изменению заряда металлических ионов на поверхности от +6 до +5 и +4, т.е. появлению ненасыщенных окислов на поверхности. При этом в УФ-спектре валентной зоны, образованной из  $2pO$ -электронов в триоксидах, появляется добавочный пик вблизи  $E_F$ , связанный с гибридным состоянием  $[2pO+ndMet]$  и имеющий максимум  $\sim 0.6$  eV ( $WO_3$ ) и  $1.6$  eV ( $MoO_3$ ) ниже  $E_F$ . Этот пик появляется только при освещении, когда  $2p$ -электрон кислорода переходит на  $5d(4d)$ -орбиту металла, и соответствует экситонной структуре с дыркой в валентной  $2p$ -зоне. Без освещения (без учета дырки  $2p$  в ионе кислорода) это гибридное состояние имело бы энергию выше  $E_F$ , что следует также из расчетов электронной структуры  $WO_3$  в работе [25].

Все эти результаты подтверждают возможность возбуждения  $2sO$  электрона в разрешенное гибридное состояние ( $2pO+5dW$ ) в процессе ЭСД нейтральных частиц с окисленной поверхности  $W$  и таким образом объясняют более резкий рост сечения Оже-возбуждения  $Q^{2sO}(E)$  вблизи порога в формуле (3) по сравнению с сечением ионизации  $\sigma_{2sO}(E)$ .

Более крутой подъем с ростом  $E$  и более медленный спад выхода ЭСД атомов  $Cs$  (кривая 3 на рис. 2), чем выхода атомов  $Li$  (кривая 2 на рис. 2), можно объяснить более острым пиком плотности состояний, образующимся в зоне проводимости при адсорбции  $Cs$ , чем при адсорбции  $Li$  [28]. Разница между  $q_{Cs}^I(E)$  и  $q_{Li}^I(E)$  служит косвенным подтверждением предложенной выше интерпретации отличия  $q^I(E)$  от  $\sigma_{2sO}(E)$  за счет возбуждения  $2sO$ .

3. Что касается канала II ЭСД нейтральных частиц, то, как уже отмечалось выше, его существование обусловлено присутствием адатомов, находящихся в физадсорбированном ( $Li$ ,  $Ba$ ) или неравновесном хемосорбированном ( $Cs$ ,  $Ba$ ) состояниях, и ионизацией их остоновых уровней ( $1s$   $Li$ ;  $5s$  и  $5p$   $Ba$ ;  $4d$   $Ba$ ;  $5s$   $Cs$ ), положение которых совпадает с порогами по каналу II ЭСД.

Можно было бы ожидать, как и в случае  $q^I(E)$ , что ход  $q^{II}(E)$  почти повторяет зависимость сечений ионизации  $\sigma_i(E)$  соответствующих остоновых уровней адатомов. Однако оказалось, что это не так. На

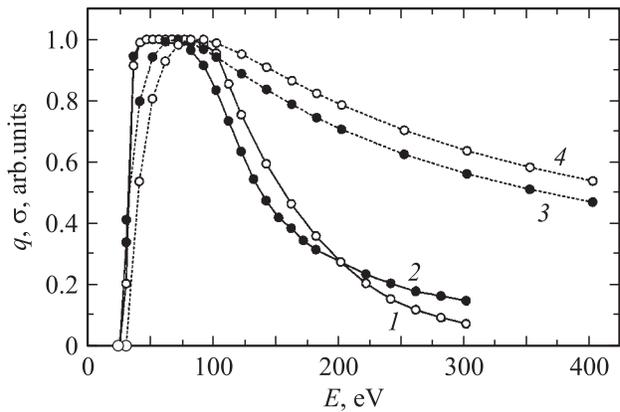


Рис. 3. Нормированные зависимости выхода атомов  $Cs$  (1) и  $Ba$  (2) по каналу II ЭСД с порогом  $25$  eV при  $T = 77$  K [4] с поверхности  $O/W$  и сечений ионизации уровней  $5s$   $Cs$  (3) и  $5p$   $Ba$  (4) от  $E$ .

рис. 3 нанесены вычисленные по формуле (4) сечения ионизации уровней  $5s$   $Cs$  и  $5s$   $Ba$  с параметрами из работы [14] и выход  $q^{II}(E)$  для атомов  $Cs$  и  $Ba$ . Видно, что в отличие от ЭСД по каналу I с ионизацией  $2sO$  уровня подложки, здесь при ионизации  $5s$   $Cs$  или  $Ba$  зависимость  $q^{II}(E)$  отличается от  $\sigma_i(E)$  более резким спадом при  $E > E_m$ , в то время как спад  $q^I(E)$  при  $E > E_m$  (рис. 2), наоборот, был более плавным, чем сечение ионизации  $2sO$ . Это означает, что быстрые первичные электроны с  $E > E_m$  уменьшают вероятность процессов, происходящих в канале II ЭСД нейтральных частиц после ионизации остонового состояния адатома, в то время как при ионизации кислорода подложки быстрые электроны ускоряли эти процессы. С чем это может быть связано?

Рассмотрим сценарий ЭСД нейтральных частиц по каналу II. Образовавшийся в результате облучения электронами ион ЩМ или  $Ba$  с дыркой на остоновом уровне, двигаясь под действием сил изображения к поверхности, нейтрализуется в результате межатомного Оже-процесса с переходом одного  $2pO$  электрона в остоновую дырку и вылетом второго  $2pO$  электрона. Для десорбции образованной нейтральной частицы ЩМ необходима, как и в канале I, релаксация положительного заряда на кислороде, приводящая к расталкиванию электронных оболочек кислорода и ЩМ. Однако при  $E > E_m$  быстрые электроны — как первичный  $e_1$ , так и выбираемый из адатома  $e_2$  — имеют малый угол рассеяния [15] и продолжают движение в сторону подложки, частично смещая электроны подложки от поверхности. Это может уменьшить плотность электронов вблизи адатона, необходимую как для его Оже-нейтрализации, так и для релаксации заряда на кислороде. Этот эффект тем сильнее, чем больше энергия  $E$  первичного электрона. В результате выход нейтральных частиц по каналу II ЭСД спадает с ростом  $E > E_m$  сильнее, чем вероятность ионизации адатома (рис. 3).

Сечения ионизации  $nl$ -оболочек атомов  $\sigma_{nl}(E)$ , вычисленные по формуле (4), в единицах  $10^{-17} \text{ cm}^2$

Атом	O		Ge			W			Mo		Li	Cs		Ba	
	$2s^2$	$3d^{10}$	$5s^2$	$5p^6$	$4f^{14}$	$4s^2$	$4p^6$	$1s^2$	$5s^2$	$5p^6$	$4d^{10}$	$5s^2$	$5p^6$		
$E$	28.5	32	80	41	36	68	42	64.4	25	17.2	98.4	31	22.8		
30	0.25	—	—	—	—	—	—	—	1.9	17.0	—	—	5.5		
40	1.45	0.17	—	—	0.04	—	—	—	3.76	21.2	—	1.64	9.7		
50	2.15	0.42	—	1.28	0.18	—	1.10	—	4.43	24.0	—	2.47	10.2		
70	2.86	0.87	—	2.90	0.46	0.05	2.67	—	4.71	25.0	—	3.0	13.9		
80	3.00	1.05	—	3.37	0.59	0.24	3.14	0.11	4.65	24.0	—	3.06	14.2		
100	3.13	1.35	0.21	3.95	0.80	0.45	3.72	0.24	4.44	23.4	—	3.02	14.1		
200	2.70	2.10	0.46	4.40	1.37	0.63	4.12	0.52	3.33	17.1	0.14	2.40	11.3		
300	2.20	2.20	0.44	3.80	1.60	0.58	3.66	0.56	2.65	13.3	0.23	1.95	9.0		

Примечание.  $E$  (столбец) — энергия налетающего электрона в eV,  $E$  (строка) — энергия связи  $nl$ -оболочки в eV [6].

В отличие от этого в канале I ЭСД как выбиваемый из  $2s$  O оболочки электрон  $e_2$ , так и  $e_1$  при  $E > E_m$  уходят в металл, не влияя на внутриаомный процесс в кислороде и на вероятность нейтрализации адатома.

Часть вторичных электронов с энергией больше порога ЭСД способна добавочно ионизовать  $2s$ -оболочку кислорода, увеличивая выход  $q^1(E)$  и делая его спад при  $E > E_m$ , наоборот, более плавным, чем спад  $\sigma_{2sO}(E)$  (рис. 2). Ионизация адатомов вторичными электронами в канале II ЭСД нейтральных частиц менее вероятна, чем ионизация кислорода на поверхности вольфрама, и не влияет на выход ЭСД.

При ионизации  $1s$  Li или  $4d$  Ba (рис. 4) зависимость выхода  $q^{II}$  от энергии не имеет ничего общего с ходом сечения ионизации уровней  $1s$  Li и  $4d$  Ba —  $\sigma_i(E)$ , кроме величины порога: в то время как сечения ионизации  $1s$  Li и  $4d$  Ba медленно растут с ростом  $E$  до своего максимума при  $E_m = 250$  eV (Li) или  $E_m = 700$  eV (Ba), выход  $q^{II}(E)$  ЭСД нейтральных частиц резко увеличивается (в интервале  $\sim 10$  eV) до максимума сразу вблизи порога  $E_{1sLi} = 55$  eV и  $E_{4dBa} = 90$  eV. Такой рез-

кий всплеск выхода может быть связан не с ионизацией, а с возбуждением основного электрона выше  $E_F$  разрешенным переходом в гибридованное состояние  $2pO + (2pLi$  или  $6pBa)$  на поверхности, так как вероятность разрешенного перехода имеет резонансный характер и гораздо больше, чем вероятность ионизации вблизи порога. В работе [18] приведен рис. 4, на котором разница между резонансным возбуждением  $1s$  O в  $3dTi$  и ионизацией в континуум так же отличается, как кривые 1, 2 и 3, 4 на рис. 4 настоящей работы.

Возбужденное состояние быстро распадается с уходом электрона в объем, приводя к ионизации адатома, а дальше процесс происходит в соответствии со сценарием работ [1–4]. Возбуждение электрона  $5p$  Ba в гибридное состояние  $(2pO + 6pBa^0)$  зоны проводимости, согласно правилам отбора, менее вероятно, чем возбуждение  $4d$  Ba, в то время как ионизация  $5p$  Ba, наоборот, более вероятна, чем  $4d$  Ba (см. таблицу). Поэтому выход  $q_{5pBa}^{II}(E)$  ближе к зависимости  $\sigma_{5pBa}(E)$  (рис. 3), чем для уровня  $4d$  Ba (рис. 4), где  $q_{5pBa}^{II}(E)$  определяется явно не ионизацией, а возбуждением этого состояния.

4. Приведенные выше объяснения полученных в [1–4] зависимостей  $q^1(E)$  выхода нейтральных частиц из адслоев ШМ на поверхности окисленного W подходят и для объяснения зависимости выхода ЭСД атомов Cs из адслоя Cs на поверхности вольфрама, покрытого слоем Ge [29] (рис. 5). В случае Cs/Ge/W(100) процесс ЭСД атомов Cs связан с возбуждением и ионизацией оболочки  $3d$  Ge, потенциал ионизации которой (32–44 eV [6]) близок к порогу появления атомов Cs. Так как сечение ионизации  $3d^{10}$  оболочки Ge почти на порядок меньше  $\sigma_{2sO}$  в области энергий 40–100 eV (см. таблицу) и сравнимо с сечением ионизации  $5p$  W, на слое Ge/W заметно увеличение выхода ЭСД атомов Cs от возбуждения  $5p$  и  $5s$  W вблизи 50 и 80 eV соответственно в отличие от  $q^1(E)$  для случая Cs/O/W(100) [2,4]. Более резкий подъем  $q^1(E)$ , чем  $\sigma_{3dGe}$ , вблизи порога ЭСД также связан, скорее всего, с переходом  $3d$ -электрона на Ge в возбужденное состояние ( $4pGe + 6pCs$ ) вы-

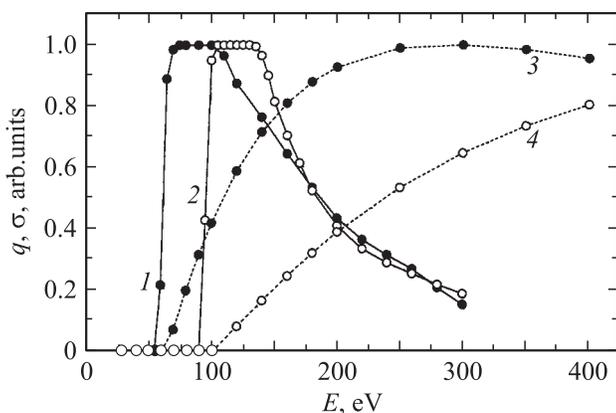
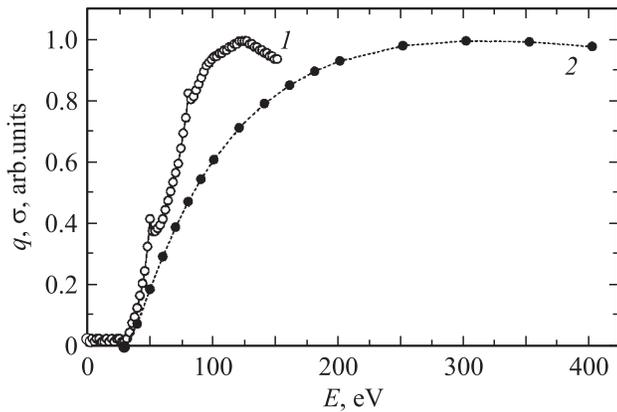


Рис. 4. Нормированные зависимости выхода ЭСД атомов Li (1) и Ba (2) с поверхности окисленного W по каналу II ЭСД и сечений ионизации уровней  $1s$  Li (3) и  $4d$  Ba (4), вычисленных по формуле (4), от  $E$ .



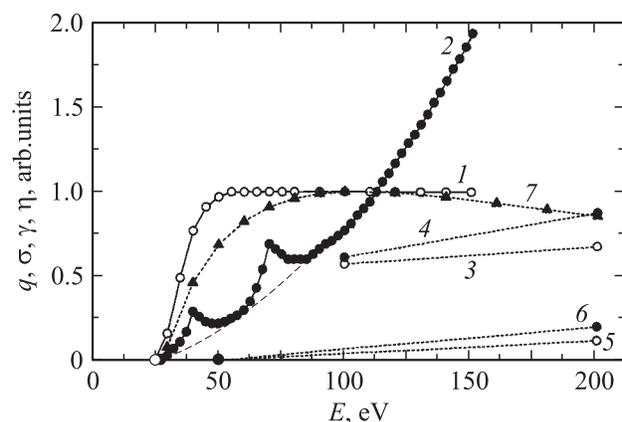
**Рис. 5.** Нормированные зависимости от  $E$ : 1 — выхода ЭСД атомов Cs при  $T = 300$  К из адслоя Cs на поверхности Ge/W [29], 2 — сечения ионизации уровня  $3d$  Ge по формуле (4).

ше  $E_F$  аналогично предыдущему случаю подложки из окисленного W. В работе [29] обнаружен заметный рост выхода  $q^I(E)$  атомов Cs с ростом температуры поверхности (рис. 5 в [29]) при отсутствии температурной зависимости высоты добавочных пиков вблизи 50 и 80 eV, имеющих резонансный характер. Увеличение выхода атомов в канале I ЭСД можно объяснить ростом заселенности зоны проводимости выше  $E_F$  с ростом  $T$ , что увеличивает вероятность релаксации и уменьшает вероятность реионизации, приводя к росту  $q^I(E)$  в соответствии с формулой (3). Вместе с тем интенсивность резонансных пиков при 50 и 80 eV, связанных с возбуждением остовных уровней W в гибридные состояния выше  $E_F$ , не должна зависеть от  $T$ , что и наблюдается на опыте, подтверждая нашу модель процесса ЭСД атомов.

5. На поверхности окисленного Mo выход ЭСД нейтральных частиц из слоя адатомов ЩМ (Li, Na, K, Cs) [30–33] существенно отличается от предыдущего случая с подложкой из окисленного W (рис. 6). Можно сказать, что здесь имеется особый тип зависимости выхода ЭСД нейтральных частиц от энергии бомбардирующих электронов, который обозначим через  $q_{Mo}(E)$ . При том же пороге  $E_c = 25$  eV вместо резкого роста  $q^I(E)$  до максимума в интервале энергий  $\Delta E \leq 20$  eV выше порога в случае  $q_{Mo}(E)$  наблюдается сначала медленный, а затем ускоряющийся рост выхода ЭСД без насыщения вплоть до  $E \geq 500$  eV. При этом выход  $q_{Mo}(E)$  атомов Cs вблизи порога значительно меньше, чем  $q_{W}^I$  (рис. 6), и имеет добавочные максимумы при  $E = 40$  и 70 eV, но при  $E \geq 110$  eV (монослой O на Mo) и  $E \geq 150$  eV (окисел W) выход ЭСД атомов ЩМ с поверхности окисленного Mo значительно превышает их выход с поверхности окисленного W ( $q_{Mo} \gg q_{W}^I$  при  $E \rightarrow 500$  eV), хотя механизм ЭСД атомов ЩМ с поверхности окисленного Mo в работах [30–33] предполагался тем же, что и в канале I ЭСД, т.е. связанным с ионизацией  $2s$ -состояния в кислороде, за исключением добавочного возбуждения вблизи 40 и 70 eV.

Добавочные особенности ЭСД в работах [31–33] были объяснены резонансным возбуждением остовных  $4p$ - и  $4s$ -состояний Mo в незанятые гибридные состояния (подложка–ЩМ), создающие в зоне проводимости максимумы плотности состояний. При возбуждении электрона в эти состояния образуется или остовный экситон, или „spectator electron“ в зоне проводимости, увеличивающие скорость релаксации положительного заряда на кислороде, а следовательно, и выход ЭСД атомов ЩМ [31]. Отсутствие этих особенностей в случае подложки из окисленного W вызвано на порядок большей величиной выхода в этом интервале энергий ЭСД нейтральных частиц при ионизации  $2s$  O оболочки на поверхности O/W, чем на поверхности O/Mo.

Рассмотрим, почему механизм ЭСД нейтральных частиц, связанный с прямым возбуждением  $2s$  O, дает на подложке из окисленного Mo на порядок меньший выход вблизи порога  $E_c \sim 25$  eV, чем из окисленного W. Металлы W и Mo имеют одинаковую структуру (ГЦК-решетка с постоянной  $a = 3.14$  Å (Mo) и 3.16 Å (W); расстояние между ближайшими атомами  $d = 2.96$  Å (Mo) и 2.73 Å (W)) и похожие распределения плотности состояний Mo(100) [34] и W(100) [35] с большими пиками плотности выше и ниже  $E_F$ , связанными с поверхностными состояниями и резонансами, и с провалом плотности состояний вблизи  $E_F$  в объеме [25]. Поэтому причину такого различия в выходе ЭСД нейтральных частиц из адслоев ЩМ с окисленных поверхностей W и Mo, как на рис. 6, следует искать в разной структуре плотности состояний именно O/W и O/Mo, а также в различии вероятностей возбуждения  $2s$  O электрона, скоростей реионизации адатома и релаксации заряда на кислороде или в вероятности и механизме нейтрализации в соответствии с формулой (3). Выше была отмечена большая роль пиков плотности состояний зоны проводимости, образованных гибридными орбиталями кислорода, ме-



**Рис. 6.** Нормированные зависимости выхода ЭСД атомов Cs из адслоев на поверхности монослоя кислорода на W (1) и Mo (2) [24] (кривая 2 нормирована на величину  $q_{Mo}^I(E)$  в точке пересечения с  $q_{W}^I(E)$ ); коэффициентов  $\gamma(E)$  вторичной эмиссии W (3) и Mo (4) [10]; коэффициентов  $\eta(E)$  неупругого рассеяния электронов на W (5) и Mo (6); сечения ионизации  $\sigma(E)$  уровня  $2s$  O (7) от  $E$ .

талла и адатомов, в выходе ЭСД нейтральных частиц вблизи порога. В работах [26,27] выявлено различие в положении гибридного состояния ( $2p\text{O} + nd\text{Met}$ ) для окислов вольфрама и молибдена: на окисленном W максимум этого состояния в зоне проводимости опускается до  $-0.6\text{eV}$  ниже  $E_F$  в поле остовной дырки  $2p\text{O}$  (при УФ-освещении поверхности с  $E = 8\text{eV}$ ), а на окисленном Mo — на  $-1.6\text{eV}$  ниже  $E_F$ . Можно предположить, что до образования остовной дырки это гибридное состояние в окисле Mo тоже находилось ниже по энергии и было частично занято валентными электронами, в то время как в случае O/W это состояние может находиться выше  $E_F$  и быть свободным. Кроме того, меньшее число свободных  $d$ -состояний в атоме Mo ( $4d^55s^1$ ), чем в атоме W ( $5d^46s^2$ ), дает, согласно [22–24], меньшую вероятность возбуждения  $2s\text{O}$  в гибридное состояние ( $2p\text{O} + 4d\text{Mo}$ ). Поэтому вероятность возбуждения в него  $2s\text{O}$  электрона вблизи порога в случае подложки из окисленного Mo окажется меньше, чем в случае окисленного W. Все это приводит также к меньшей заселенности зоны проводимости O/Mo после возбуждения  $2s\text{O}$  электрона, что увеличивает вероятность реионизации адатома, время релаксации заряда на кислороде, и еще сильнее уменьшает выход ЭСД нейтральных частиц вблизи порога ( $E = 25\text{eV}$ ) для окисленного Mo(100).

Дальше от порога ( $E > 40\text{eV}$ ) выход  $q_W^I(E)$  атомов ЦМ почти прекращает расти с ростом  $E$ , а после  $E_m$  начинает уменьшаться (рис. 6, кривая 1), а выход  $q_{Mo}(E)$  продолжает рост вплоть до  $E = 500\text{eV}$ , и при этом  $q_{Mo}(E) \gg q_W^I(E)$  (рис. 6, кривая 2). В чем причина такого резкого роста  $q_{Mo}(E)$ ?

Сечение ионизации уровня  $2s\text{O}$  при  $E > 100\text{eV}$  не растет, а, наоборот, уменьшается. Количество вторичных электронов, вылетающих из Mo(100) и W(100), возрастает в интервале  $100\text{--}200\text{eV}$  очень медленно (рис. 6), хотя и быстрее на Mo, чем на W(100) [10]. Однако для окисленных поверхностей W и Mo, на которые нанесен слой адатомов, должна существовать заметная разница пиков плотности состояний зоны проводимости и их заселенности электронами, а это существенно влияет на вероятности нейтрализации и реионизации адатомов, а также на вероятность релаксации заряда на кислороде, а значит, и на выход ЭСД нейтральных частиц вблизи порога  $25\text{eV}$ .

Есть данные [36,37], что адатомы Cs на поверхности Mo расположены дальше, чем на поверхности W, и среднее расстояние резонансной перезарядки адатомов на Mo больше, чем на W [38]. Может быть, это обстоятельство приводит к иному механизму нейтрализации адатона при  $E > 100\text{eV}$  после Оже-процессов в случае окисленного Mo, чем на окисленном W, и к значительному уменьшению вероятности реионизации адатома, увеличивая его выход при больших  $E$ . Как неоднократно подчеркивалось выше, в увеличении выхода ЭСД атомов с поверхности окисленного металла большую роль играет заполнение зоны проводимости электронами, которое растет с ростом  $E$  за счет Оже-процессов при ионизации

уровней металла. Однако конкуренцией Оже-процессу служит излучательная рекомбинация (флуоресценция), вероятность которой растет с ростом заряда ядра атома, а вероятность Оже-процесса падает [39]. Для атомов W ( $Z = 73$ ) большую роль играет флуоресценция, что не дает при больших  $E$  роста заселенности зоны проводимости электронами с ростом  $E$ , в отличие от Mo ( $Z = 41$ ), где вероятность Оже-процесса больше вероятности излучения, а значит, и плотность электронов в зоне проводимости выше, чем на W, и растет с ростом  $E$ , увеличивая  $q_{Mo}(E)$  и не меняя  $q_W(E)$  при  $E \gg 100\text{eV}$ .

Возможно также, что дело в разной структуре поверхности окисленных W и Mo. Так, в работе [40] было показано, что на поверхности Mo слой окисла препятствует дальнейшему окислению, а на поверхности W кислород свободно проникает внутрь металла на любое расстояние. Все эти обстоятельства, возможно, и играют роль в различии выхода ЭСД атомов на подложках из окисленного Mo и W.

6. Третий тип зависимости выхода нейтральных частиц от энергии  $q^{III}(E)$ , полученных в работах [38,41,42] при адсорбции Eu и Sm на окисленном вольфраме, имеет чисто резонансный характер с пиками вблизи потенциалов ионизации остовных уровней ( $4f$ ,  $5s$ ,  $5p$ ) W или ( $5s$ ,  $5p$ ) Sm и Eu. Резонансный характер  $q^{III}(E)$  объясняется в этом случае или резонансным переходом остовного электрона W в гибридное состояние системы с антисвязью W–O, в результате чего десорбируются молекулы EuO или SmO, которые детектируются как атом [41], или переходом остовного электрона РЗМ в возбужденное состояние адатома с образованием остовного экситона, уровень которого оказывается в окрестности уровня Ферми. Вторичные электроны на характер зависимости  $q^{III}(E)$  не влияют, так же как рост температуры поверхности не влияет на величину добавочных максимумов в выходе атомов Cs с поверхности Ge/W [29].

7. Сравнение выхода ЭСД нейтральных частиц  $q(E)$  с сечением ионизации  $\sigma(E)$  остовных уровней атомов, определяющих пороги ЭСД, возвило углубить и уточнить наши более ранние представления в работах [1–4] о влиянии вторичных электронов на зависимость выхода ЭСД атомов ЦМ и Ва из адслоев, нанесенных на поверхность окисленного W. Сравнение показало, что в канале I ЭСД, связанном с ионизацией  $2s$ -электрона, зависимость выхода атомов от энергии электронов  $q^I(E)$  определяется главным образом сечением ионизации  $\sigma_{2s\text{O}}(E)$ . Вблизи порога ЭСД выход атомов имеет более крутой подъем с ростом  $E$ , чем сечение ионизации, вероятно за счет вклада возбуждения электрона  $2s\text{O}$  в гибридное состояние зоны проводимости, а при больших  $E$  спад  $q^I(E)$  с ростом  $E$  более медленный, чем сечение ионизации  $\sigma(E)$ , за счет участия в ионизации вторичных электронов.

В канале II ЭСД атомов  $q^{II}(E)$ , где пороги появления ЭСД близки к энергиям связи остовных уровней адатомов ЦМ и Ва, главный вклад в ЭСД вносят

переходы остовных электронов в возбужденные состояния адатомов с последующим переходом возбужденного электрона в зону проводимости. Здесь резкий подъем  $q^{II}(E)$  вблизи порога быстро сменяется (в интервале 10–20 eV) спадом с ростом  $E$ , более резким, чем в канале I. Быстрый спад  $q^{II}(E)$  при  $E > E_m$  можно объяснить отталкивающим действием вторичных электронов с  $E \gg E_c$  на электроны, имеющиеся в зоне проводимости, что уменьшает скорость релаксации  $O^+$ , а следовательно, и выход ЭСД нейтральных частиц при больших  $E$ . Те же зависимости  $q^I(E)$  и  $q^{II}(E)$  получены и при адсорбции ЦМ на подложке Ge/W.

В случае адсорбции ЦМ на окисленном Мо плотность состояний зоны проводимости системы, вероятно, такова, что вблизи порога ЭСД вероятность возбуждения  $2s O$  в эти состояния очень мала, в результате чего нет резкого подъема  $q(E)$  с ростом  $E$  при ионизации  $2s O$ , но проявляется вклад возбуждения  $4s$  и  $4p Mo$  в выход ЭСД нейтральных частиц. При больших  $E$  ( $> 100$  eV) в отличие от W на подложке из окисленного Мо непрерывный рост выхода  $q(E)$  связан, скорее всего, с непрерывным ростом заполнения зоны проводимости вторичными электронами, возникающими при Оже-нейтрализации остовных дырок. В случае подложки из окисленного W при больших  $E$  более вероятен процесс излучательной рекомбинации остовных дырок, не увеличивающий плотности свободных электронов, а следовательно, и выход ЭСД нейтральных частиц.

Причину сильного роста  $q_{Mo}(E)$  при  $E > 100$  eV без насыщения вплоть до 500 eV, где  $q_{Mo} \gg q_W^I$ , однозначно выявить не удалось. Но стоит упомянуть, что также необъясненными остались найденные в работе [27] на порядок бóльшая каталитическая активность поверхности  $WO_3$ , облученного в УФ в парах  $H_2$  и Hg, по сравнению с  $MoO_3$ , различие в изменениях окраски поверхностей  $WO_3$  и  $MoO_3$  [26] в тех же условиях. Необходимы добавочные данные об электронных свойствах и процессах переноса заряда на поверхностях окисленных W(100) и Mo(100) и их изменений при адсорбции ЦМ.

## Список литературы

- [1] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ **33**, 1834 (1991).
- [2] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ **35**, 156 (1993).
- [3] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ **36**, 1444 (1994).
- [4] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, N.D. Potekhina. Surf. Sci. **367**, 113 (1994).
- [5] В.Н. Агеев, Б.В. Якшинский. ФТТ **27**, 99 (1985).
- [6] А.А. Радциг, Б.М. Смирнов. Параметры атомов и атомных ионов. Энергоатомиздат, М. (1986). 343 с.
- [7] V.N. Ageev, O.P. Burmistrova, B.V. Jakshinskii. Surf. Sci. **194**, 101 (1988).
- [8] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ **39**, 1491 (1997).
- [9] C.A. Harrover. Phys. Rev. **102**, 340 (1956).
- [10] И.М. Бронштейн, Б.С. Фрайман. Вторичноэлектронная эмиссия. Наука, М. (1969). 407 с.
- [11] R.L. Gerlach, A.R. DuCharme. Surf. Sci. **32**, 329 (1972).
- [12] D.E. Ramaker, T.E. Madey, R.L. Kurtz, H. Sample. In: Springer Series in Surf. Sci. V. 13. DIET-III / Eds R.H. Stulen, M.L. Knotek. (1987). P. 182.
- [13] W. Lotz. Z. Phys. **206**, 205 (1967).
- [14] W. Lotz. Z. Phys. **232**, 107 (1970).
- [15] Н. Мотт, Г.М. Мессси. Теория атомных столкновений. ИЛ, М. (1951). 447 с.
- [16] P. Feulner, R. Romberg, S.P. Frigo, E. Weimar, M. Gsell, F. Ogurtzov, D. Menzel. Surf. Sci. **457**, 41 (2000).
- [17] R. Romberg, S.P. Frigo, F. Ogurtzov, P. Feulner, D. Menzel. Surf. Sci. **451**, 116 (2000).
- [18] D.E. Ramaker. In: Springer Series in Surf. Sci. V. 4. DIET-II / Eds W. Brenig, D. Menzel. (1984). P. 10.
- [19] M.L. Knotek, R.H. Stulen, G.M. LaBriel, V. Rehn, R.A. Rosenberg, C.C. Parks. Surf. Sci. **133**, 291 (1983).
- [20] R. Kurtz, R. Stockbauer, R. Nyholm, S.A. Flodström, T. Senf. Phys. Rev. B **35**, 7794 (1987).
- [21] R.H. Dauson, M.L. DenBoes. Surf. Sci. **122**, 588 (1982).
- [22] F.M.F.DeGroot, M. Grion, J.C. Fuggle, C.A. Sawatsky, H. Petersen. Phys. Rev. B **40**, 5715 (1989).
- [23] L.A. Grunes, D.R. Leapman, C.M. Wilker, R. Hoffman, A.B. Kunz. Phys. Rev. B **25**, 7157 (1982).
- [24] H. Kurata, E. Lefevre, C. Colline, R. Brydson. Phys. Rev. B **47**, 13 763 (1993).
- [25] D.M. Bullet. J. Phys. C **16**, 2197 (1983).
- [26] T.N. Fleisch, G.L. Mains. J. Chem. Phys. **76**, 780 (1982).
- [27] A. Katrib, V. Loqie, N. Saurel, R. Wehner, R. Hilaire, G. Maire. Surf. Sci. **377-379**, 754 (1997).
- [28] E. Wimmer. J. Phys. F.: Met. Phys. **13**, 2313 (1983).
- [29] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ **47**, 1715 (2005).
- [30] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ **39**, 758 (1997).
- [31] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, T.E. Madey. Surf. Sci. **390**, 146 (1997).
- [32] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, T.E. Madey. Phys. Rev. B **56**, 2248 (1998).
- [33] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, T.E. Madey. Surf. Sci. **451**, 153 (2000).
- [34] S.C. Hong, J.W. Chung. Phys. Rev. B **48**, 4755 (1993).
- [35] L.F. Mattheiss, D.R. Hamann. Phys. Rev. B **29**, 5372 (1984).
- [36] P. Soukiassian, R. Riwan, J. Lecante. Surf. Sci. **152/153**, 529 (1985).
- [37] P. Soukiassian, E. Wimmer. Phys. Rev. B **31**, 4911 (1985).
- [38] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, T.E. Madey. J. Vac. Sci. Technol. A **19**, 1481 (2001).
- [39] Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. Мир, М. (1987). С. 567.
- [40] Э.Я. Зандберг, М. Кнатько, В.И. Палеев, У.Х. Расулев. ЖТФ **54**, 2383 (1984).
- [41] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ **43**, 1894 (2001).
- [42] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ **46**, 945 (2004).