

Огурцов А.Н.

**РАДИАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИКАЦИИ МОДЕЛЬНЫХ
КРИСТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОННЫМИ ВОЗБУЖДЕНИЯМИ:
5. МОДИФИКАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК
ВОЗБУЖДЕНИЕМ ВНУТРИАТОМНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК**

Радиационные технологии, в которых энергия электронных возбуждений конвертируется в структурные нарушения кристаллической решетки, являются одновременно и одним из наиболее эффективных способов контролируемых изменений структуры криокисталлов [1–4], и комплексным аналитическим методом, позволяющим осуществлять в реальном времени мониторинг состояния облучаемого образца [5,6], что в совокупности позволяет наметить пути решения задачи управляемой модификации материалов электронными возбуждениями, моделируя промышленные процессы на кристаллических пленках криокисталлов [7].

Возбуждение электронной подсистемы атомарных криокисталлов в области валентных состояний приводит к формированию широкого набора свободных и локализованных заряженных (электроны и дырки) и нейтральных (экситоны) электронных возбуждений [8]. Настоящая работа завершает цикл работ [1–4] и посвящена обсуждению процессов модификации молекулярных криокисталлических пленок атмосферных газов CO, N₂, NH₃, H₂O, стимулированных фотовозбуждением внутриатомных электронных оболочек. В предыдущих статьях подробно обсуждались радиационно-индуцированные неупругие процессы, завершающиеся формированием стабильных точечных дефектов по Френкелю в объеме кристалла [1–3] или десорбцией молекул и атомов с его поверхности [4]. В большинстве молекулярных криокисталлов локализация электронных возбуждений вблизи поверхности стимулирует разрыв, прежде всего, относительно слабых межмолекулярных связей, образуемых в большинстве случаев дисперсионными (ван-дер-ваальсовыми) силами, и сопровождается десорбцией молекул, образующих криокисталл [9]. Исследование же процессов, приводящих к разрыву сильной внутримолекулярной связи, зачастую имеющей ковалентный характер, в значительной степени затруднено необходимостью локализовать необходимое количество энергии в объеме порядка элементарной ячейки на время, за которое происходит молекулярная диссоциация.

Для исследования процессов диссоциации ковалентной внутримолекулярной связи мы использовали метод "молекулярного скальпеля" [10] – селективного фотовозбуждения с помощью синхротронного излучения *K*-оболочек атомов, образующих молекулы. Кроме того, использование молекулярных пленок, адсорбированных на металлических подложках, позволило, вследствие большой плотности молекул и их однозначной ориентации, провести эффективные поляризационные исследования, что крайне затруднено при проведении аналогичных исследований в газовой фазе. Разрыв межатомной связи вследствие селективного фотовозбуждения электронных *K*-оболочек является относительно новым перспективным методом исследования десорбции стимулированной электронными переходами [4]. *K*-оболочки, особенно в гетероядерных молекулах, исходно являются локализованными, позволяя селективно возбуждать определенный атом в молекуле. Проведенные в последние годы исследования десорбции с поверхности различных веществ показали, что возбуждение *K*-оболочек эффективно сти-

мулирует диссоциацию и десорбцию [11]. В большинстве случаев релаксация дырки в *K*-оболочке приводит к образованию дважды (или даже многократно) возбужденных валентных состояний, которые хорошо локализованы и, если валентные дырки образовались в связывающих молекулярных орбиталях, являются сильно антисвязывающими. Антисвязывающий характер возбужденного состояния еще более усиливается, если его формирование сопровождается переносом электронов из металлической подложки в свободные состояния антисвязывающих орбиталей адсорбата.

Для экспериментального изучения фотостимулированной десорбции (ФСД) с поверхности криогенных пленок, конденсированных на металлических подложках, необходимы соответствующее оборудование и методики. При этом необходимо заметить, что в хорошо изученных процессах фотофрагментации в газовой фазе или на поверхности диэлектриков, где отсутствуют (или чрезвычайно слабы) процессы нейтрализации образующихся заряженных фрагментов, доминируют ионные продукты реакции [4]. Однако в случае ФСД хемисорбированных или физадсорбированных пленок на металлических подложках ситуация совершенно иная. В большинстве случаев, ионные фрагменты преобладают только для "экзотических" многоэлектронных финальных состояний с очень низкими сечениями возбуждения. Для однодырочных и даже для двухдырочных состояний продукты десорбции – молекулы или фрагменты молекул – образуются в нейтральном состоянии. Поскольку эти каналы возбуждения составляют доминирующую часть и, следовательно, являются наиболее важными для любого технологического использования, необходимо разрабатывать высокочувствительные детекторы нейтральных частиц.

Для детектирования нейтральных частиц, десорбирующихся с поверхности молекулярных криокристаллических пленок, нами был разработан криогенный квадрупольный масс-спектрометр с ионизацией исследуемых продуктов десорбции электронной бомбардировкой [12]. Одновременно с помощью детектора быстрых электронов, на сетку которого подавался задерживающий потенциал 350 В, записывались спектры парциального выхода (ПВ) электронов (ПВ-спектры). При этом регистрировались только быстрые электроны, эмитированные образцом вследствие ионизации *K*-оболочек атомов, и не учитывались медленные – эмитированные валентными оболочками в электронных релаксационных каскадах. Поэтому, в диапазонах энергий фотовозбуждения *K*-оболочек атомов, стимулирующих десорбцию, ПВ-спектры электронов фактически представляли собой спектры фотопоглощения. Использование нового криогенного квадрупольного масс-спектрометра позволило значительно увеличить отношение сигнал-шум при детектировании десорбирующихся фрагментов. На рис. 1 показаны ПВ-спектры фотоэлектронов и ФСД-спектры ионов и нейтралей из мономолекулярных пленок монооксида углерода СО на поверхности меди Cu(111) и рутения Ru(001) [13]. Чтобы упростить сравнение, все энергии возбуждения отнесены к энергии π -резонанса (532,6 эВ), которая принята за нулевую.

Синхротронное излучение плоскополяризовано в плоскости накопительного кольца. В монослоях СО и N₂ на металлических подложках молекулы ориентированы перпендикулярно поверхности подложки. Поэтому, ориентируя подложку перпендикулярно электрическому вектору \vec{E} или располагая ее так, чтобы вектор \vec{E} лежал в плоскости подложки можно селективно возбуждать молекулярные связи, ориентированные вдоль оси молекулы или перпендикулярные ей. Поворачивая криостат с образцом вдоль оптической оси канала синхротрона можно было ориентировать вектор \vec{E} целиком в плоскости подложки (*A_XY*-поляризация) или нормально к плоскости подложки (*A_Z*-поляризация). Молекулы СО адсорбируются перпендикулярно подложке так, что

атом углерода расположен ближе к подложке. На рис. 1 представлены только спектры для A_{XY} -поляризации с вектором \vec{E} перпендикулярным к молекулярным осям, поскольку именно в этой геометрии проявляется максимальное число резонансов по сравнению с A_Z -поляризацией. CO/Ru(001) выращивался непосредственно на (001) плоскости Ru подложки, а CO/Cu(111) – на (111) ориентированном слое Cu, эпитаксиально выращенном на Ru-подложке.

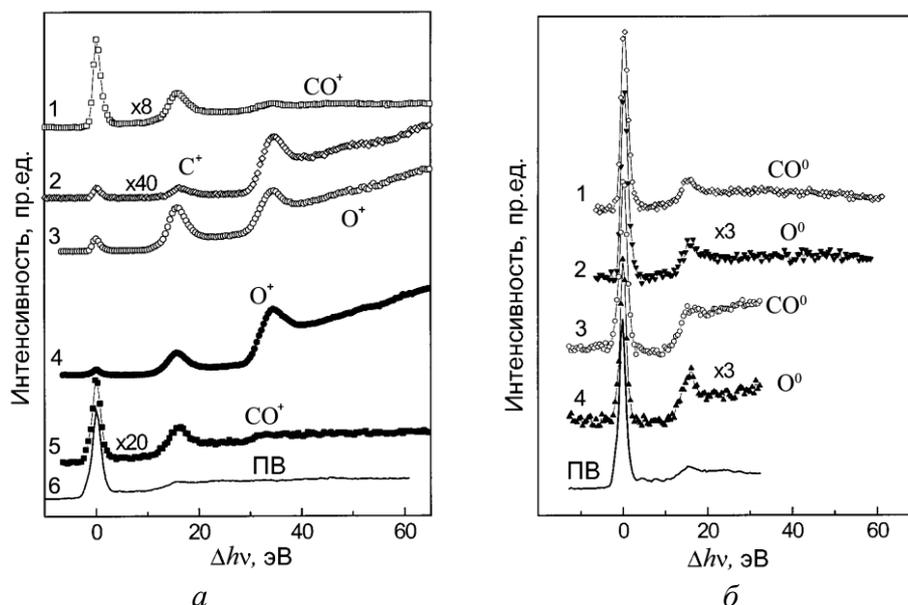


Рисунок 1 – Спектры парциального выхода (ПВ) электронов и десорбции частиц при фотовозбуждении в области O1s:
 а – десорбция ионов: 1, 2, 3 – от CO/Cu(111); 4, 5 – CO/Ru(001),
 б – десорбция нейтралей: 1, 2 – от CO/Cu(111); 3, 4 – от CO/Ru(001)

Системы CO/Ru(001) и CO/Cu(111), а также система N₂/Ru(001), которая будет рассмотрена ниже, были выбраны, поскольку они представляют в широких пределах связи различной силы между адсорбатом и подложкой и при этом имеют подобные электронные состояния. CO и N₂ – изоэлектронные молекулы, главным образом характеризующиеся их различной симметрией. Переходя от одной системы к другой, электронная природа связи адсорбата с поверхностью подложки изменяется только количественно. Связь в случае CO/Ru(001) довольно сильная и термодесорбция завершается только при 640 К, в то время, как в случае N₂/Ru(001) связь слабее (термодесорбция завершается при 120 К), что определяет требования к температуре подложки – ниже 85 К для необратимого формирования адсорбированного образца [9]. Хемисорбционная связь CO/Cu более сильная, чем для N₂/Ru, но намного более слабая, чем для CO/Ru. И для Ru и Cu подложек, фотопоглощение, индикатором которого является спектр фотоэлектронов (ПВ-спектр), происходит главным образом в [O1s]2π-резонансе. [O1s]6s-"shape"-резонанс невидим при A_{XY} -поляризации [14]. Дополнительный максимум появляется в ионных спектрах, особенно для фрагментов O⁺ и C⁺ на 36 эВ выше π-резонанса [15]. Эта особенность была отнесена к 3h3e состоянию с π-симметрией ([O1s]1π2]2π³) [4]. В спектрах фотоэлектронов эта особенность отсутствует из-за её малого сечения возбуждения. Но в спектрах выхода десорбции ионов молекулярных фрагментов она достаточно интенсивна и для Ru, и для Cu подложек (рис. 1(a)).

Возбуждения $2h2e$ и $3h3e$ являются антисвязывающими как для внутримолекулярной связи, так и для связи молекула-металл, хотя диссоциация внутримолекулярной связи превалирует. Сравнивая абсолютные выходы CO^+ и O^+ можно сделать вывод, что десорбция молекулярных ионов имеет исключительно низкую интенсивность. В π -резонансе (то есть при энергии фотонов, где сечение возбуждения максимальное) оба ФСД-спектра имеют сравнимую интенсивность, в то время как O^+ имеет значительно большую интенсивность при больших энергиях, где поглощение фотонов по меньшей мере на два порядка слабее. Сравнивая формы ФСД-спектров для Ru- и Cu-подложек, мы находим, что многоэлектронные возбуждения слабее выражены для случая более слабой связи CO/Cu. Очевидно, в этом случае исходные и конечные состояния имеют меньший наклон диссоциативных термов, и, следовательно, меньшее количество избыточного положительного заряда на CO необходимо для инициации ионной десорбции от Cu. Это лучше всего проявляется в спектрах десорбции C^+ , которые для случая CO/Cu показывают, что десорбция происходит даже при π -резонансном возбуждении, в то время как для случая CO/Ru сигнал пренебрежимо мал ниже $3h3e$ состояний [4]. Меньшая степень экранирования на Cu вследствие более низкой плотности электронов на Ферми уровне допускает десорбцию C-ионных фрагментов, которые в случае Ru десорбируют только как нейтралы.

Десорбция нейтралей CO^0 , O^0 и C^0 обнаружена и от CO/Ru и от CO/Cu (рис. 1(б)). В π -резонансе интенсивность сигнала CO^0 больше чем интенсивность сигнала O^0 в 3,5 раза для Ru, и в 2,8 раза для Cu. Форма этих спектров повторяют форму спектра фотоэлектронов, при этом π -резонанс является наиболее выраженной особенностью, а $2h2e$ состояния более выражены по сравнению со ПВ-спектром [15]. Относительное усиление незначительно для CO^0 , но большее для фрагментов O^0 . Сравнивая случаи Ru и Cu подложек, мы обнаружили аналогичное поведение, как и в случае ионов (рис. 1(а)). Усиление меньше для Cu чем для Ru. Это является следствием более сильной связи и более сильного спаривания для переходного металла Ru, который более эффективно гасит разрыв связей по сравнению с Cu. Для Ru, также как для Cu, $3h3e$ состояния не проявляются в десорбции нейтралей.

Сравнение полученных результатов с результатами для пленок $N_2/Ru(001)$ позволило уточнить картину десорбции молекулярных фрагментов [13]. Спектры выхода фотодесорбции нейтралей и ионов с мономолекулярных пленок $N_2/Ru(001)$ представлены на рис. 2. За начало шкалы фотонных энергий выбрано положение π -резонанса (необходимо добавлять 399,5 эВ, чтобы получить абсолютные значения фотонных энергий). Так же как для случая CO, было обнаружено, что ФСД-спектры нейтралей и ПВ-спектры подобны, однако не во всех деталях. π -резонанс – самая интенсивная особенность, а пики ниже 20 эВ, которые преобладают в спектрах ионов (рис. 2(а)), отсутствуют в спектрах нейтралей. Выше π -резонанса в спектре N^0 появляются два максимума при 10 и 14 эВ, которые, очевидно, могут быть отнесены к $2h2e$ -валентным возбуждениям. Вычисления Årneberg для изолированной N_2^0 молекулы предсказали ряд $2h2e$ состояний вблизи $N1s^{-1}$ порога, в области от 9,5 до 11,9 эВ, выше π -резонанса, при энергиях 14 эВ, 17 эВ и в диапазоне от 19 до 23 эВ [16].

ФСД-спектры N^+ и N^{2+} ионов от $N_2/Ru(001)$ значительно отличаются от ПВ-спектров или спектров выхода десорбции нейтралей (рис. 2(б)). Десорбция N_2^+ чрезвычайно слаба и полностью отсутствует в π -резонансе. π -Резонанс и два $2h2e$ состояния чрезвычайно слабо проявляются в спектрах в N^+ и становятся различимыми только после значительного увеличения в этой области. Десорбция N_2^+ отсутствует в этом диапазоне. Сильное увеличение десорбции N^+ и N^{2+} начинается при 20 эВ с широкими мак-

симумами вокруг 26 и 38 эВ, и ступенями на 460 и 481 эВ (в абсолютных фотонных энергиях). Эти ступени появляются вследствие возбуждения 3р уровней Ru. Сравнивая данные для N₂ и CO, сильное увеличение выхода десорбции ионов вокруг 20 эВ можно объяснить как начало формирования 3h-состояний. К сожалению, до настоящего времени соответствующие расчеты не проведены. Предложенная интерпретация ступеней в спектрах означает, что пороги образования 3h конфигурации более низкие в N₂, чем в CO. Это представляется разумным, поскольку 2h2e конфигурации также появляется при значительно более низких энергиях, чем в CO.

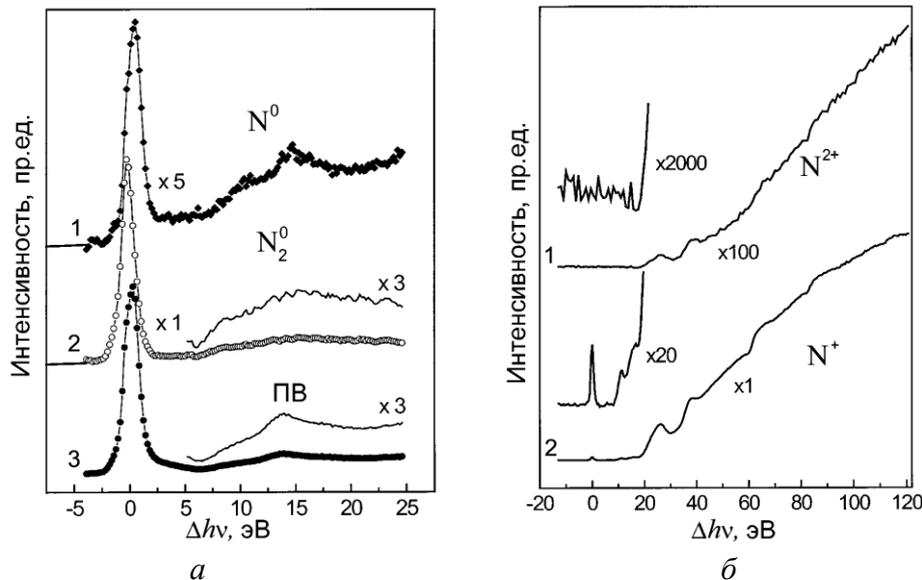


Рисунок 2 – Спектры парциального выхода электронов и десорбции фрагментов от N₂/Ru(001) при фотовозбуждении в области N 1s: а – десорбция нейтралей, б – десорбция ионов

На спектрах выхода нейтралей с N₂/Ru(001) (рис. 2(a)) видно, что форма спектров в области π-резонанса различна для различных частиц. Эти различия были изучены при более высоком спектральном разрешении. На рис. 3 представлен ПВ-спектр и спектры десорбции N⁺, N⁰ и N₂⁰, полученные от N₂/Ru(001) в области π-резонанса при возбуждении пучком фотонов с полушириной 150 мэВ [17], и схема перестройки молекулярных орбиталей при адсорбции N₂ на подложке.

Адсорбция молекулы N₂ на металлической подложке приводит к появлению дублета в поглощении 1s→2pπ* и становится возможным различить N1s-поглощение внутреннего и внешнего атома, используя линейную поляризацию синхротронного излучения и однозначную ориентацию молекулярных π-орбиталей относительно подложки. Гибридизация N2pπ и Ni3dπ орбиталей системы N-N-Ni, образующихся при адсорбции, приводит к формированию системы связывающих и антисвязывающих орбиталей (рис. 3(б)) [18], поэтому можно предположить принципиальную возможность управляемой диссоциации молекулярных связей при формировании конечного состояния с электроном в антисвязывающей орбитали или с дыркой в связывающей. Спектры на рис. 3(a) состоят из двух компонент, которые отстоят энергетически на 0,7 эВ друг от друга. Для случая N₂/Ni(100), подобные бимодальные кривые фотопоглощения были получены и объяснены различными резонансными энергиями для внешнего (ориентированного к вакууму) и внутреннего (близкого к подложке) атомов азота, то есть вырождение двух [N1s]π* состояний снимается нарушением симметрии, вызываемым хе-

мосорбцией, при этом компонента с более высокой энергией возбуждения принадлежит внутренним N-атомам [18]. ПВ-спектры подтверждают данные, полученные для $N_2/Ru(001)$ методом электронной спектроскопии как для Ru, так и для Ni [15].

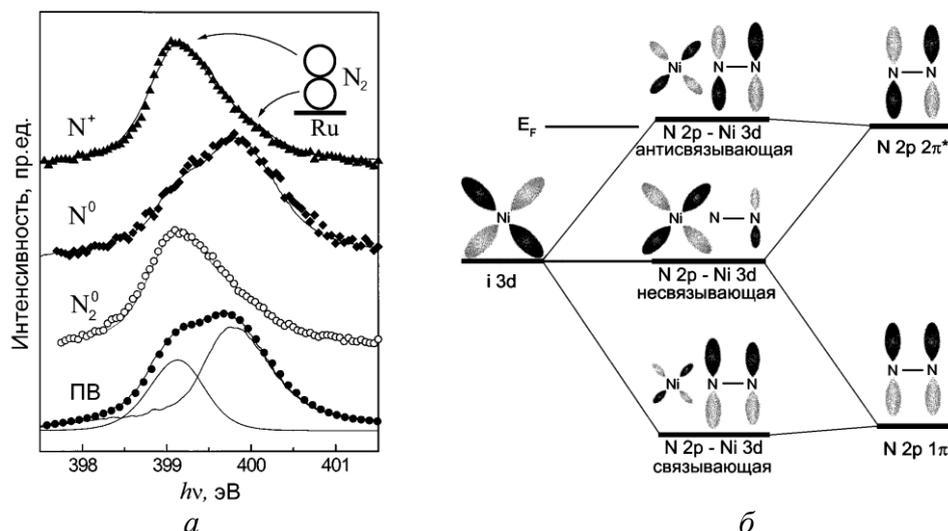


Рисунок 3 – Десорбция фрагментов от $N_2/Ru(001)$:

a – спектры парциального выхода (ПВ) электронов и десорбции N^+ , N^0 и N_2^0 при фотовозбуждении в области π -резонанса,

б – схема формирования связей в $N-N-Ni$ системе из $N 2p\pi$ и $Ni 3d\pi$ орбиталей

Оказалось, что бимодальное поведение демонстрирует не только фотопоглощение, но также и спектры фотостимулированной десорбции, и что соотношение спектральных компонент при возбуждении внешнего или внутреннего атомов N различно в спектрах десорбции различных продуктов реакции. Из рис. 3(а) следует, что возбуждение внешнего N-атома стимулирует главным образом десорбцию N_2^0 и N^+ , в то время как N^0 атомы десорбируют преимущественно при возбуждении внутреннего N-атома, что укладывается в модель [18], которая учитывает взаимодействие двух атомов азота и ближайшего атома металла, образующих систему трех π -орбиталей. 1π -орбиталь является связывающей молекулярной орбиталью. Двухдырочное состояние в ней эффективно диссоциирует азотную молекулу, в особенности, если рассмотреть дополнительный перенос заряда в энергетически более высокую антисвязывающую π -орбиталь. Это объясняет большой N^0 сигнал для селективного возбуждения внутреннего атома N, в то время как большинство распадающихся состояний при внешнем возбуждении оставляет внутримолекулярную связь неповрежденной.

Особым случаем модификации молекулярных криокристаллических пленок возбуждением внутриатомных электронных оболочек является явление сверхбыстрой десорбции. Сверхбыстрая фотодиссоциация и фотодесорбция, то есть разрыв связи, который происходит в течение времени жизни возбужденного состояния, постоянно привлекают интерес исследователей с тех пор, как это явление было экспериментально обнаружено при возбуждении $[Br 3d]4p\sigma^*$ состояний HBr [19]. Хотя процесс сверхбыстрой диссоциации также был обнаружен и в не-водородосодержащих веществах, например для O_2 и N_2 , однако гидриды галогенов, аммиак и бензол являются основными объектами для исследований этого явления [15]. Для этих молекул существуют антисвязывающие орбитали $[ядро]\sigma^*$, которые эффективно стимулируют диссоциацию, разрывая связь атома H с молекулой. Такие $[ядро]\sigma^*$ -состояния проявляются в спектрах фотопо-

глошения или в спектрах потерь энергии электронов как широкие, но интенсивные максимумы без малейших следов колебательной структуры.

Для N1s/O1s возбуждений воды и аммиака ситуация менее понятна. Согласно различным теоретическим расчетам нижайшие возбужденные состояния имеют смешанный антисвязывающий σ^* и ридберговский характер. Сверхбыстрая диссоциация на H_2N^* и H; и HO^* и H возможна для [N1s]4a₁ и [O1s]4a₁ возбуждений NH₃ и H₂O, соответственно. В исследовании фотоионизации с высоким разрешением изолированных молекул воды вывод о существовании фрагментации в нейтральные H атомы при [O1s]4a₁ возбуждении был сделан на основе анализа результатов измерений методом совпадений выхода ионов различных масс [20]. При этом было показано, что количество ионов водорода, которое было обнаружено при возбуждении в [O1s]4a₁-резонанс, было слишком мало, чтобы объяснить все возможные каналы распада, и что недостающая часть должна была быть испущена в виде нейтральных атомов водорода. Прямые измерения спектров десорбции нейтралей были впервые проведены нами с использованием криогенного квадрупольного масс-спектрометрического детектора [12]. Были зарегистрированы ФСД-спектры нейтральных молекулярных фрагментов NH₃⁰, NH₂⁰, NH⁰, H₂O⁰, OH⁰, H₂⁰ и H⁰ при фотовозбуждении многослойных (10 слоев) конденсированных на монокристаллической подложке Ru(001) молекулярных пленок H₂O и NH₃ в область O1s и N1s переходов в K-оболочках кислорода и азота (рис. 4, 5).

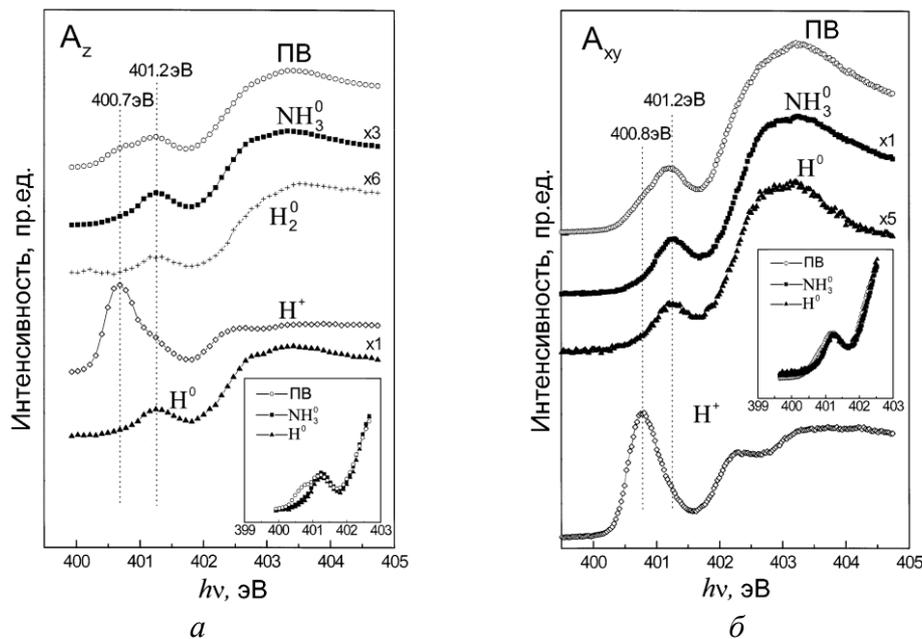


Рисунок 4 – Спектры фотодесорбции ионов и нейтралей от криокристаллической пленки NH₃/Ru(001) при N1s возбуждении:

a – для A_z поляризации, *б* – для A_{xy} поляризации

Одновременно измерялись ПВ-спектры фотоэлектронов. Форма ПВ-спектров и спектров выхода H⁺ хорошо воспроизводит аналогичные спектры, измеренные ранее, в том числе объёмно-поверхностное расщепление [N1s]4a₁-пика (400,7/400,8 эВ для поверхностной компоненты и 401,2 эВ – для объёмной). Хорошо различимо усиление выхода H⁺ при возбуждении поверхностных [N1s]4a₁ возбуждений, в отличие от, скажем, ПВ-спектров фотоэлектронов, который также проявляет дублетную (поверхность-объём) структуру (рис. 4(a)). С другой стороны, выход нейтралей H⁰, H₂⁰ и NH₃⁰ не уси-

ливається при возбужденні $[N1s]4a_1$ состояний поверхневих молекул. Спектри вихода нейтралей H^0 , H_2^0 і NH_3^0 повторюють ПВ-спектр в області об'ємних возбужденій і даже ослаблені в області поверхневих возбужденій (вставки к рис. 4). Спектри десорбції іонів і нейтралей для випадку конденсованих плінок H_2O при фотозбудженні в область $O1s$ состояний атома кислюра демонструють аналогічне поведіння (рис. 5). Також як і для NH_3 , спостерігається сильне посилення вихода H^+ для тих збудженій, які могли б ініціювати супершвидку диссоціацію, $[O1s]4a_1$ для A_Z і $[O1s]2b_2$ для A_{XY} поляризації. Ню суттєвого збільшення вихода десорбції H^0 в діапазоні енергій, де відбувається значущий ріст вихода протонів, не спостерігається і в даному випадку.

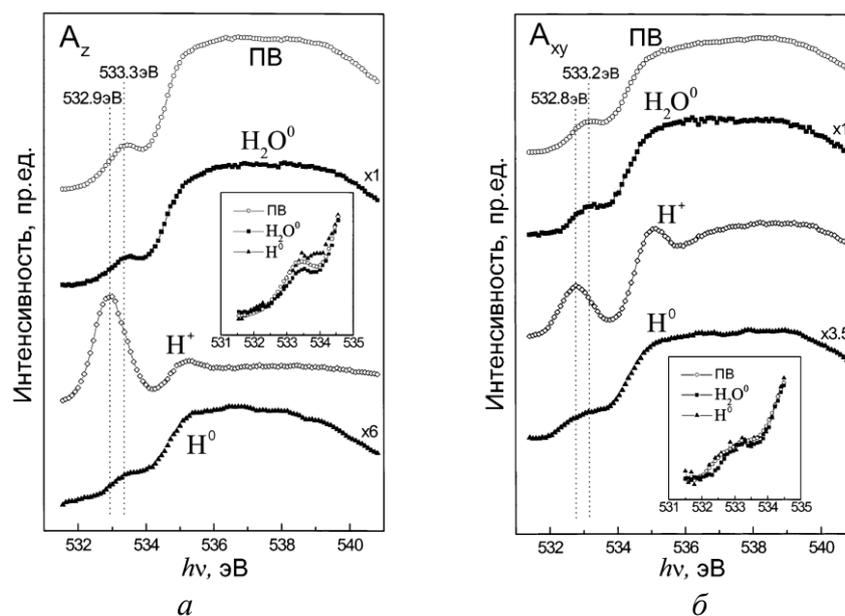


Рисунок 5 – Спектри фотодесорбції іонів і нейтралей від кристалічної плівки $H_2O/Ru(001)$ при $O1s$ збудженні: *a* – для A_Z поляризації, *б* – для A_{XY} поляризації

Полученные результаты демонстрируют противоположную тенденцию по сравнению с данными, полученными от изолированных молекул в газовой фазе. Для изолированных молекул процессы супершвидкой диссоциации уменьшают выход H^+ , но увеличивают выход H^0 , в то время как для конденсованных плінок выход H^+ усиливается, а роста H^0 не наблюдается. Мы объясняем это различие в процессах диссоциации молекул в газовой фазе и в конденсованной плівке матричным эффектом, который заключается в исходной поляризации молекулярной орбитали на поверхности плівки и снижении барьера к делокализации резонансного электрона в матрицу. После распада дырки в K -оболочке атом водорода еще достаточно близок к матрице, чтобы произошел эффективный перенос заряда, и образовался ион H^+ . Такая исходная поляризация атомов водорода, которые затем покидают поверхность плівки, должна даже усиливать фотостимулированную десорбцию ионов H^+ . Главный канал молекулярной диссоциации в газовой фазе – супершвидкая диссоциация и испускание нейтральных атомов водорода – подавлен в случае конденсованной фазы.

Выводы. Таким образом, спектры десорбции нейтралей молекулярных плінок CO и N_2 повторяют спектр фотопоглощения, в то время как интенсивность ФСД-спектров ионов коррелирует с кратностью дырочных состояний, возбуждаемых в K -оболочке. Для системы N_2/Ru экспериментально обнаружена селективность процессов

разрыва внутримолекулярной связи или связи металл-молекула в случае десорбции, стимулированной созданием дырки в K -оболочке азота (переход $N1s \rightarrow 2p\pi^*$). Возбуждение внутреннего атома стимулирует десорбцию нейтрального N^0 , а возбуждение внешнего атома стимулирует десорбцию нейтральной молекулы N_2 . Исследование выхода десорбции нейтральных фрагментов молекул H_2O и NH_3 , адсорбированных на монокристаллическом Ru показали, что в отличие от случая свободных молекул в системе металл-адсорбат не реализуется механизм сверхбыстрой диссоциации молекул.

Литература

1. Огурцов А.Н. Радиационные нанотехнологии модификации модельных кристаллов электронными возбуждениями: 1. Локализация электронных возбуждений и подпороговое дефектообразование // Интегровані технології та енергозбереження. – 2005. – №4. – С. 66–75.
2. Огурцов А.Н. Радиационные нанотехнологии модификации модельных кристаллов электронными возбуждениями: 2. Неупругие процессы, индуцированные ридберговскими состояниями // Интегровані технології та енергозбереження. – 2006. – №1. – С. 61–70.
3. Огурцов А.Н., Близнюк О.Н. Радиационные нанотехнологии модификации модельных кристаллов электронными возбуждениями: 3. Рекомбинационные механизмы // Интегровані технології та енергозбереження. – 2006. – №3. – С. 47–56.
4. Огурцов А.Н. Радиационные технологии модификации модельных кристаллов электронными возбуждениями: 4. Десорбция атомарных криокристаллов // Интегровані технології та енергозбереження. – 2008. – №1. – С. 23–32.
5. Огурцов А.Н. Экспериментальные аналитические методы исследования подпороговых радиационно-индуцированных процессов в криокристаллах: 1. Католюминесцентная спектроскопия / Вестник НТУ "ХПИ". – 2005. – №52. – С. 51–64.
6. Огурцов А.Н. Экспериментальные аналитические методы исследования подпороговых радиационно-индуцированных процессов в криокристаллах: 2. Фотолуминесцентная спектроскопия с временным разрешением / Вестник НТУ "ХПИ". – 2006. – №11. – С. 39–48.
7. Itoh N., Stoneham A.M. *Materials Modification by Electronic Excitation*. – Cambridge: Cambridge University Press, 2001. – 520 p.
8. Ogurtsov A.N. *Advances in Spectroscopy of Subthreshold Inelastic Radiation-Induced Processes in Cryocrystals / Spectroscopy of Emerging Materials*. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. – P. 45–56.
9. Feulner P., Menzel D. *Electronically stimulated desorption of neutrals and ions from adsorbed and condensed layers / Laser spectroscopy and photochemistry on metal surfaces*. – London: World Scientific. – 1995. – P. 627–684.
10. Tanaka K., Sako E.O., Ikenaga E., Isari K., Sadar S.A., Wada S., Sekitani T., Mase K., Ueno N. Control of chemical reactions by core excitations // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* – 2001. – V. 119, № 2. – P. 255–266.
11. Föhlisch A., Feulner P., Hennies F., Fink A., Menzel D., Sanchez-Portal D., Echenique P.M., Wurth W. Direct observation of electron dynamics in the attosecond domain // *Nature*. – 2005. – V. 436, № 7049. – P. 373–376.
12. Romberg R., Frigo S.P., Ogurtsov A., Feulner P., Menzel D. Photon stimulated desorption of neutral hydrogen atoms from condensed water and ammonia by resonant $O1s$ and

N1s excitation: search for the signature of ultrafast bond breaking // Surf. Sci. – 2000. – V. 451, № 1. – P. 116–123.

13. Feulner P., Romberg R., Frigo S.P., Weimar R., Gsell M., Ogurtsov A., Menzel D. Recent progress in the investigation of core hole-induced photon stimulated desorption from adsorbates: excitation site-dependent bond breaking, and charge rearrangement // Surf. Sci. – 2000. – V. 451, № 1. – P. 41–52.

14. Shigemasa E., Hayaishi T., Sasaki T., Yagishita A. Symmetry-resolved C and O k-shell photoabsorption spectra of free CO molecules // Phys. Rev. A. – 1993. – V. 47, № 3. – P. 1824–1829.

15. Romberg R. Photochemie von Kondensaten und Chemisorbaten nach Innerschalen-Anregung: Dis. Dokt. Naturwissenschaften. – München: Technische Universität, 2001. – 190 p.

16. Årneberg R., Agren H., Müller J., Manne R. Multielectron transitions in the K-shell electron energy loss spectrum of N₂ // Chem. Phys. Lett. – 1982. – V. 91, № 5. – P. 362–366.

17. Romberg R., Heckmair N., Frigo S. P., Ogurtsov A., Menzel D., Feulner P. Atom-selective bond breaking in a chemisorbed homonuclear molecule induced by core excitation: N₂/Ru(001) // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V. 84, № 2. – P. 374–377.

18. Bennich P., Wiell T., Karis O., Weinelt M., Wassdahl N., Nilsson A., Nyberg M., Pettersson L.G.M., Stohr J., Samant M. Nature of the surface chemical bond in N₂ on Ni(100) studied by x-ray-emission spectroscopy and ab initio calculations // Phys. Rev. B. – 1998. – V. 57, № 15. – P. 9274–9284.

19. Morin P., Nenner I. Atomic autoionization following very fast dissociation of core-excited HBr // Phys. Rev. Lett. – 1986. – V. 56, № 18. – P. 1913–1916.

20. Piancastelli M.N., Hempelmann A., Heiser F., Gessner O., Rudel A., Becker U. Resonant photofragmentation of water at the oxygen K edge by high-resolution ion-yield spectroscopy // Phys. Rev. A. – 1999. – V. 59, № 1. – P. 300–306.

УДК 538.95, 543.068.5, 544.542

Огурцов О.М.

РАДІАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ МОДИФІКАЦІЇ МОДЕЛЬНИХ КРИСТАЛІВ ЕЛЕКТРОННИМИ ЗБУДЖЕННЯМИ:

5. МОДИФІКАЦІЯ МОЛЕКУЛЯРНИХ КРІОКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВОК ЗБУДЖЕННЯМ ВНУТРІАТОМНИХ ЕЛЕКТРОННИХ ОБОЛОНОК

Фотостимульована десорбція нейтральних та заряджених молекул та молекулярних фрагментів була досліджена методами мас-спектрометрії та фотоелектронної спектроскопії. Із застосуванням оригінального детектора нейтралей були визначені електронні стани, що стимулюють десорбцію з кріоплівків CO, N₂, H₂O та NH₃, виявлена селективність десорбції при фотозбудженні різних атомів молекули N₂, показана відсутність надшвидкої десорбції у системах H₂O/Ru і NH₃/Ru, що дозволяє здійснювати керувану фотомодифікацію поверхні кристалів.

стаття надійшла до редакції 18.12.2008 р.