Модификация поверхности раздела SiO₂/Si при воздействии импульсно-периодического излучения волоконного лазера^{*}

А.М.Скворцов, В.П.Вейко, К.Т.Хуинь, Д.С.Поляков, А.М.Тампер

Изучены особенности структурной модификации поверхности раздела кремний – окисел при воздействии импульснопериодического лазерного излучения на длине волны 1.07 мкм. Установлено, что наличие слоя термически выращенного оксида на поверхности кремния оказывает существенное влияние на процесс дефектообразования и характер микроструктурирования поверхности благодаря особому сложнонапряженному механическому состоянию такой структуры.

Ключевые слова: поверхность раздела кремний-окисел, микроструктурирование, дислокации, микроплавление, волоконный лазер.

1. Введение

В настоящее время имеется большое число публикаций, посвященных воздействию лазерного излучения на кремний. Интерес исследователей во многом обусловлен возможностью создания на поверхности кремния различного рода микрорельефов, радикальным образом изменяющих ее свойства. Например, в работах [1-3] показана возможность лазерного структурирования поверхности, приводящего к значительному уменьшению коэффициента отражения кремния в оптическом диапазоне (так называемый черный кремний), что может быть использовано для повышения эффективности солнечных элементов. Лазерное микроструктурирование кремния позволяет также создавать супергидрофобные [4] или супергидрофильные [5] поверхности. Значительное внимание уделяется исследованию лазерно-индуцированных поверхностных периодических структур, обусловленных взаимодействием падающего излучения с поверхностными плазмон-поляритонами [6-7].

Другое направление исследований связано с изучением влияния лазерного облучения на концентрацию дефектов в полупроводниках. Широко известна технология импульсного лазерного отжига, используемая, например, для устранения структурных дефектов и несовершенств, которые возникают при ионной имплантации поверхности кремния [8]. С другой стороны, воздействие лазерно-

Поступила в редакцию 24 марта 2017 г.

го излучения на кремний может приводить и к генерации структурных дефектов [9]. При этом важно отметить, что на скорости возникновения и роста таких дефектов оказывают влияние не только плотность мощности в области облучения, но и то, каким образом она распределяется по площади облучения, а также частота следования импульсов [10]. Вместе с тем наличие определенного рода дефектов в кремнии может быть использовано для получения новых эффектов и создания новых классов устройств. Например, хорошо известно, что чистый монокристаллический кремний, являясь не прямозонным полупроводником, плохо подходит для создания светоизлучающих устройств на его основе ввиду малой вероятности излучательных переходов. Однако наличие структурных дефектов может способствовать эффективной люминесценции в кремнии [11, 12]. Таким образом, проблема управления концентрацией дефектов в кремнии при лазерном облучении является актуальной для микроэлектроники и оптоэлектроники.

В этой связи, на наш взгляд, особый интерес представляет исследование воздействия лазерного излучения на систему кремний - окисел. Прежде всего, именно структура SiO₂/Si является основой для создания устройств современной микроэлектроники. Кроме того, поверхность раздела кремний-окисел имеет целый ряд физических особенностей, оказывающих заметное влияние на процесс дефектообразования и структурирования. К их числу можно отнести прозрачность окисла в оптическом диапазоне длин волн, рассогласование параметров решетки кремния и диоксида кремния, различие в их температурных коэффициентах расширения и модулях упругости и т.д. Все эти особенности могут приводить к возникновению существенных дополнительных механических напряжений при лазерном воздействии и требуют детального изучения.

Указанная специфика изучаемого предмета наиболее ярко проявляется в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах длин волн при достаточно короткой длительности и высокой частоте следования импульсов излуче-

^{*}Доложена на международном симпозиуме «Фундаментальные основы лазерных микро- и нанотехнологий» (FLAMN-2016) (Пушкин, Ленинградская обл., 27 июня–1 июля 2016 г.).

A.М.Скворцов, В.П.Вейко, Д.С.Поляков, А.М.Тампер. Университет ИТМО, Россия, 197101 С.-Петербург, Кронверкский просп., 49; e-mail: a-skvortsov@yandex.ru, veiko@lastech.ifmo.ru, polyakovdmitry1988@gmail.com, anton-t-@mail.ru C.T.Huynh. Quy Nhon University, Quy Nhon, Viet Nam

ния. С этой точки зрения наиболее подходящим источником для таких исследований является импульсный волоконный иттербиевый лазер. Дополнительный интерес исследованию придают общая перспективность волоконного лазера для промышленного применения и весьма малая изученность особенностей его воздействия на исследуемую структуру. Некоторые результаты в этой области были изложены в работах [10, 13–15], где, в частности, было обращено внимание на интенсивную генерацию дислокаций при воздействии серии лазерных импульсов и показана общая важность учета термомеханических напряжений для этого случая.

В связи с изложенным, целью настоящей работы являются описание новых результатов исследований структурной модификации поверхности раздела структуры кремний – окисел при воздействии импульсно-периодического излучения волоконного иттербиевого лазера на длине волны 1.07 мкм и обобщение особенностей этой модификации, обусловленных наличием термически выращенного слоя окисла, а также различными способами распределения пятен облучения по поверхности подложки и высокой частотой следования импульсов.

2. Методика эксперимента

В качестве образцов в наших экспериментах использовались пластины монокристаллического кремния марок КЭФ-4.5, ориентированные в кристаллографической плоскости (100), и КДБ-10, ориентированные в кристаллографической плоскости (111). Слой оксида кремния выращивался во влажном кислороде при температуре 1000 °C. Его толщина для различных образцов составляла 40, 150 и 500 нм. Также использовались пластины монокристаллического кремния, не подвергнутые термическому окислению, с толщиной естественного слоя оксида кремния порядка 4 нм.

Источником лазерного излучения служил волоконный импульсно-периодический иттербиевый лазер со следующими характеристиками: средняя мощность излучения до 50 Вт, частота следования импульсов 20 -100 кГц, длительность импульса 100 нс. Лазерный пучок перемещался по поверхности с помощью двухосевого сканатора, обеспечивающего скорость перемещения до 8000 мм/с. Облучение проводилось в режимах, не приводящих к абляции и сохраняющих целостность оксидного слоя. При этом использовались различные способы распределения пятен по облучаемой поверхности: режим без сканирования пучка (одноимпульсное воздействие и многоимпульсное воздействие с высокой частотой следования импульсов) и режим сканирования пучка. При точечном многоимпульсном облучении лазером структуры SiO₂/Si использовался расфокусированный лазерный пучок. В случае, когда область облучения обеспечивалась сканированием пучка лазера, выбирался режим сканирования с высоким коэффициентом перекрытия пятен.

После облучения образцы исследовались методами оптической и зондовой микроскопии. Электрофизические характеристики измерялись методом высокочастотных ($\omega = 1 \text{ M}\Gamma\mu$) вольт-фарадных характеристик (ВФХ). При этом использовалась следующая схема контактов: четырехзондовый контакт к обратной (не окисленной) стороне пластины и вольфрамовый зонд с нанесенным на него InGa с окисленной стороны.

3. Реконструкция поверхности раздела кремний-окисел в процессе лазерного воздействия

Под реконструкцией поверхности понимают процесс, в результате которого атомы поверхности кристалла изменяют свои положения по сравнению с объемом образца таким образом, что на поверхности образуется структура, отличающаяся от объемной периодичностью и/или типом симметрии. В теории существует множество различных геометрий реконструированных поверхностей кремния. Для поверхности Si(111) характерны такие структуры, как (2×1) и (7×7) [16]. В зависимости от температуры обработки на данной поверхности могут быть получены структуры типа (5×5), (3×3) и (9×9). Для поверхности Si(100) характерны такие реконструкции, как (2×1) и (4×2) [17].

Учитывая особую роль структурных дефектов в процессе микроструктурирования кремния и системы кремний – окисел лазерным излучением, целью эксперимента было изучение влияния исходной реконструкции кремниевой пластины на характер ее микроструктурирования при лазерном воздействии.

Эксперименты по микроструктурированию системы SiO₂/Si проводились с помощью лазерного комплекса на основе импульсного иттербиевого волоконного лазера, описанного выше. Структуры с толщиной окисла 150 или 40 нм облучались при плотности мощности 1.2×10^7 BT/cm², структуры с толщиной окисла 500 нм – при 2.0×10^7 BT/cm². Диаметр пучка в плоскости обработки составлял около 50 мкм, облучение проводилось одиночными импульсами. Существенно, что выбранный режим облучения обеспечивал целостность пленки SiO₂. Типичные результаты микроструктурирования поверхности раздела SiO₂/Si приведены на рис.1.

На поверхности раздела SiO₂/Si у всех пластин в области воздействия лазерного излучения наблюдаются характерные микроструктуры. Внешне облученные области напоминают «цветок» с круглой зоной в середине микрорельефа и «лепестками» вокруг нее. Области имеют различное число «лепестков». При облучении пластины, ориентированной в плоскости (111) (рис.1,*a*), число «лепестков» в среднем составляет семь. На пластинах, ориентированных в плоскости (100), число «лепестков» достигает десяти. При облучении пластины, ориентированной в плоскости (111) и имеющей толщину окисла $d_0 = 40$ нм, облученные участки уже не имеют четких топологических форм. На них лишь намечаются формы рельефа, приведенные на рис.1,а. Однако увеличение плотности мощности облучения этих структур не увеличивает четкости, а приводит к разрушению пленки SiO₂ с последующей абляцией кремния. Для образцов с естественным слоем окисла «лепестковые» структуры не наблюдались. Анализ морфологии полученных фигур свидетельствует о том, что сформировавшиеся области являются зонами кристаллизованного после микроплавления отдельных участков облученных областей монокристаллического кремния. После удаления пленки SiO₂ травлением в плавиковой кислоте с последующей промывкой пластин поверхность кремния на облученных областях полностью сохраняет микрорельеф системы SiO₂/Si.

Геометрия реконструкции типа (7×7) описывается моделью «димер–адатом–дефект упаковки» (DAS-модель) [18]. Не вдаваясь подробно в DAS-модель с кристалло-



Рис.1. Микрофотография (*a*) и АСМ-изображение (*б*) облученной области поверхности раздела SiO₂/Si пластины кремния, ориентированной в плоскости (111); толщина окисла $d_0 = 150$ нм, плотность мощности облучения 1.2×10^7 Вт/см².

графической точки зрения, необходимо отметить, что именно реконструкция поверхности приводит к симметричному расположению структурных дефектов в верхних слоях кремния. Отсюда и симметричные фигуры микроплавления на облученных областях поверхности. По-видимому, именно ромбообразная структура DASмодели, которая образует «субрешетку» поверхностных слоев кремния, и определяет стабильно симметричную топологию облученных областей, не зависящую от ориентации поверхности кремниевых пластин и типа их проводимости. Различие заключается лишь в том, что число «лепестков» в облученной области во многом зависит от кристаллографической ориентации поверхности кремниевой подложки.

На рис.1,6 приведено трехмерное ACM-изображение рельефа облученной области системы SiO₂/Si, полученного при облучении ориентированной в плоскости (111) пластины с толщиной SiO₂ d_0 = 150 нм. Видно, что структура нанорельефа представляет собой зауженные кверху колонны высотой 130 нм, расположенные вокруг центральной колонны высотой 260 нм. Они состоят из кристаллизованного расплава кремния, покрытого истонченной («растянутой») пленкой SiO₂, толщина которой уменьшается к вершине колонны.

4. Формирование на поверхности раздела кремний – окисел сетки линий скольжения

Целью этой серии экспериментов являлось изучение механизмов лазерного микроструктурирования системы SiO₂/Si, связанных с интенсивной генерацией дефектов и пластической деформацией приповерхностных атомарных слоев кремния, граничащих со слоем SiO₂.

В эксперименте использовалось точечное облучение структуры SiO₂/Si серией импульсов при частоте следования 50 кГц, диаметре пучка в плоскости обработки около 1 мм, времени облучения 15 с и средней мощности излучения 45 Вт. Образец располагался на массивной медной подложке. Облучение, как и в предыдущих экспериментах, проводилось со стороны окисла, а поглощение света происходило на поверхности кремния.

На рис.2,*а* представлены микрофотография облученных образцов, сделанная в темном поле микроскопа. Видно, что в пределах облученной области на поверхности формируется упорядоченная сетка линий скольжения, представляющих собой выход на поверхность линейных дислокаций, которые перемещаются к границе с пленкой SiO₂ по кристаллографическим плоскостям скольжения. В результате на поверхности кремния образуются ступеньки, высота которых определяется числом дислокаций, вышедших на поверхность по данной плоскости скольжения.

Для образцов с кристаллографической ориентацией поверхности (100) линии пересекаются под углом 90°, а для образцов с ориентацией (111) – под углом 60°. При этом для образцов чистого (неокисленного) кремния получить подобные структуры не удалось.





Рис.2. Микрофотография (*a*) облученного участка поверхности раздела SiO₂/Si пластины кремния, ориентированной в плоскости (100), с линиями скольжения, а также соответствующие вольт-фарадные характеристики (δ); $d_0 = 150$ нм.



Рис.3. Двумерное (*a*) и трехмерное (*б*) АСМ-изображения полосы линий скольжения.

На рис.3 приведены АСМ-изображения полосы линий скольжения в средней части микрофотографии, показанной на рис.2, *а*. Видно, что высота ступенек, образованных линиями скольжения, может достигать нескольких десятков нанометров.

Выбор режима получения структур, показанных на рис.2,*a*, обусловлен следующими причинами. Во-первых, плотность мощности излучения не должна превышать порога плавления кремния, что обеспечивается достаточно большим диаметром пучка (~1 мм) в зоне обработки из-за его расфокусировки. Во-вторых, процесс генерации дефектов носит накопительный характер, поэтому применялось достаточно длительное облучение (~10 с) при высоких (~100 кГц) частотах следования импульсов. Именно такой режим, на наш взгляд, создает оптимальные условия для интенсивной генерации дефектов (в том числе дислокаций) и для эффективного проявления сетки линий скольжения на поверхности образца при пластической деформации.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что в процессе воздействия лазерного излучения на систему SiO₂/Si происходит существенное увеличение плотности дислокаций. Под действием индуцированных лазерным нагревом напряжений происходит пластическая деформация, сопровождающаяся движением дислокаций, которые, выходя на поверхность кристалла, формируют наблюдаемую на рис.2,*a* сетку линий скольжения (ее вид определяется кристаллографической ориентацией образца). Важно отметить тот факт, что именно наличием межфазной границы SiO₂/Si обуславливается появление большого числа низкоэнергетических центров зарождения дислокаций.

При этом процесс накопления структурных дефектов (собственных точечных дефектов и дислокаций) протекает постепенно. Формирование же сетки линий скольжения происходит скачком при достижении некоторой критической дозы облучения. В начальный момент сетка линий скольжения имеет очень высокую плотность тончайших линий. С увеличением дозы облучения (числа импульсов) толщина линий скольжения растет и увеличивается расстояние между линиями скольжения. Последующий рост числа импульсов приводит к появлению микротрещин и развитию их вглубь кристалла. Процесс формирования микротрещин заканчивается появлением на обратной стороне пластины кремния «звездочки» из микротрещин, соответствующей ориентации поверхности, с центром в середине области облучения. Наконец, дальнейшее наращивание числа импульсов приводит к растрескиванию кремниевой пластины.

Особо следует отметить в этих экспериментах роль слоя диоксида кремния в системе SiO_2/Si : он создает значительные касательные напряжения растяжения и является источником появления центров образования структурных дефектов в поверхностных слоях кремния.

На рис.2, б показаны нормированные на максимальную емкость ВФХ, снятые с облученных областей, микрофотографии которых показаны на рис.2, а. Во всех исследованных случаях наблюдается существенная модификация вольт-фарадных характеристик. Изменение угла наклона ВФХ в области напряжений, соответствующей переходу из режима обогащения в режим инверсии, наблюдается на образцах обоих типов проводимости, что свидетельствует об изменении плотности поверхностных состояний на границе раздела кремний - диоксид кремния. Смещение ВФХ по оси напряжений, являющееся признаком изменения величины встроенного в окисел заряда, наблюдается только на образце с р-типом проводимости. Проведенные измерения напряжения пробоя полученных образцов не выявили его существенного отклонения от исхолного.

Таким образом, проведенный эксперимент по микроструктурированию системы SiO₂/Si показал, что введение в приповерхностный слой кремния различных структурных дефектов, в том числе дислокаций, может привести к появлению линий скольжения. С учетом особенности кристаллической структуры монокристаллов кремния, возникающая при этом сетка линий скольжения позволяет определить кристаллографическую ориентацию кремниевой пластины. Кроме того, показанный здесь метод микроструктурирования поверхности кремния в системе SiO₂/Si может быть использован для изготовления атомарных решеток высокого разрешения.

5. Кинетика процесса микроплавления кремния на поверхности раздела SiO₂/Si

Следует особо рассмотреть процессы плавления кремния на поверхности, граничащей с термически выращенной пленкой диоксида кремния. Уже в исходном состоянии в системе SiO₂/Si в приповерхностных слоях кремния действуют сильные механические напряжения, растягивающие кристаллическую решетку. Под действием лазерного облучения микроплавление кремния локализуется в местах выхода на поверхность структурных дефектов, в частности дислокаций. Можно предположить, что в данном эксперименте центрами локализации микроплавления являются те участки поверхности, где происходили процессы реконструкции кремниевой подложки до, а затем и в процессе термического окисления. На этих участках поверхности кристаллической решетки ковалентные связи атомов ослаблены из-за смещения атомов из узлов.

Микроплавление на поверхности кремния в центре пятна лазерного облучения можно объяснить большей плотностью энергии в этой части пятна. Отсюда и большая глубина плавления, и большая высота кристаллизованной области кремния в центре облученной области. Микроплавление в областях, которые обозначены в работе, как «лепестки» (см. рис.1), возникает там, где реконструкция происходит не только в приповерхностных слоях (наличие «субплоскостей»), но и распространяется вглубь на ряд атомарных плоскостей кристалла кремния, где ковалентные связи атомов также ослаблены из-за наличия дефектов упаковки. Здесь глубина плавления меньше, чем в центре облученной области, и колонны кристаллизованного кремния ниже. При этом следует также учитывать особенности взаимодействия размягченной пленки SiO₂ с расплавом кремния.

В процессе экспериментального исследования было обнаружено явление локального (точечного) микроплавления внутри облученной зоны при температурах меньших температуры плавления кремния в местах скопления структурных дефектов. Важно отметить, что такое явление также наблюдалось в условиях целостности окисла.

При проведении этого эксперимента образцы облучались при различной скорости сканирования с перекрытием пятен, что позволяло плавно управлять температурой в области воздействия и исследовать модификацию структуры при облучении в близких порогу плавления режимах. Облучение проводилось при средней мощности излучения 50 Вт в сходящемся пучке при частоте следования импульсов 50 кГц и диаметре пучка в плоскости обработки 300 мкм.

На рис.4 представлены микрофотографии областей поверхности термически окисленного кремния с кристаллографической ориентацией поверхности (111), облученного с различными скоростями сканирования. Видно, что при больших скоростях сканирования на поверхности кремния появляются области плавления субмикронных размеров. Уменьшение скорости сканирования приводит к росту числа дислокаций и числа новых центров плавления, а также к увеличению площади ранее возникших центров плавления. При скорости сканирования б0 мм/с линейные размеры локальных областей плавления достигают 4–5 мкм, а формы соответствующих областей рекристаллизации становятся треугольными (см. рис.4,*г*).

Как известно, форму равносторонних треугольников на поверхности кремния приобретают ямки анизотропного химического травления в местах выхода дислокаций на поверхность, имеющую ориентацию (111). В нашем случае плавление кремния, подобно химическому травлению, возникало в местах выхода на поверхность кремниевой подложки генерируемых лазером дислокаций. Существенную роль в генерации структурных дефектов, в том числе и дислокаций на поверхности кремния, играет, как уже отмечалось, наличие слоя оксида кремния. Локальное микроплавление в областях выхода дислокаций возможно и для подложек с естественным слоем оксида, однако для этого требуется многократное скани-



Рис.4. Микрофотографии участков линии сканирования, сформировавшихся при скоростях сканирования 100 (*a*), 80 (*б*), 70 (*в*) и 60 мм/с (*г*).

рование одной и той же области. После стравливания с поверхности слоя SiO_2 поверхность рекристаллизованного слоя полностью сохраняет морфологию системы SiO_2/Si .

Таким образом, в результате проведенных экспериментов можно сделать заключение, что в основе механизмов, приводящих к возникновению локальных микрообластей расплавленного кремния под действием импульсно-периодического лазерного излучения (анизотропного микроплавления кремния), лежат дислокационные явления. Воздействие серией наносекундных импульсов приводит к генерации и накоплению дислокаций вблизи границы раздела SiO₂/Si. Под действием возникающих напряжений происходит пластическая деформация, и дислокации выходят на поверхность. В этих местах и происходит микроплавление.

6. Заключение

В настоящей работе приведены основные результаты наших исследований лазерного микроструктурирования монокристаллических кремниевых пластин с пленками диоксида кремния (структуры SiO₂/Si), полученными путем высокотемпературного термического окисления. Важную роль в экспериментах по модификации поверхности кремния играет наличие на поверхности кремния пленки SiO₂. Поэтому все эксперименты были проведены в условиях структурной целостности пленки SiO₂ и сохранения монокристалличности кремниевой пластины. При соблюдении этих условий были получены следующие основные результаты.

При микроструктурировании системы SiO₂/Si волоконным лазером при облучении одним импульсом впервые получены изображения фигур, позволяющие косвенно судить о реконструкции атомов на поверхности кремниевой подложки, которую она имела перед термическим окислением. Морфология полученных микроструктур обусловлена действием ряда факторов: кристаллографической ориентацией пластины, исходной реконструкцией поверхности пластины, упругими механическими напряжениями системы SiO₂/Si, лазерным излучением. Обнаружена локальная пластическая деформация поверхности кремния в виде сетки линий скольжения при облучении импульсным волоконным лазером системы SiO₂/Si. Форма сетки линий скольжения зависит от главной кристаллографической ориентации кремниевой подложки. Такая модификация сопровождается изменениями электрофизических характеристик.

Экспериментально продемонстрировано явление локального анизотропного процесса микроплавления монокристаллического кремния при температуре ниже температуры плавления в условиях сканировании лазерного пучка. Показано, что основным механизмом, приводящим к возникновению локальных микрообластей расплавленного кремния под слоем окисла при лазерном облучении с большой частотой следования импульсов, является дислокационный – а именно интенсивная генерация и накопление дефектов.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, (соглашение № 14.578.21.0197 (RFMEFI57816X0197)).

- 1. Vorobyev A.Y., Guo C. Appl. Surf. Sci., 257, 7291 (2011).
- Sarnet T., Halbwax M., Torres R., Delaporte P., Sentis M., Martinuzzi S., Vervisch V., Torregrosa F., Etienne H., Roux L., Bastide S. *Proc. SPIE*, 6881, 68811 (2008).
- 3. Vorobyev A.Y., Guo C. Opt. Express, 19, A1031 (2011).

- Zorba V., Persano L., Pisignano D., Athanassiou A., Stratakis E., Cingolani R., Tzanetakis P., Fotakis C. *Nanotechnol.*, 17, 3234 (2006).
- 5. Vorobyev A.Y., Guo C. Opt. Express, 18, 6455 (2010).
- Ионин А.А., Кудряшов С.И., Макаров С.В. и др. Квантовая электроника, 41, 829 (2011) [Quantum Electron., 41, 829 (2011)].
- Ma Y., Si J., Sun X., Chen T., Hou X. Appl. Surf. Sci., 331, 905 (2014).
- 8. Godbole V.P., Chaud Bari C.S. Bull. Mater. Sci., 11, 97 (1988).
- Банишев А.Ф., Голубев В.С., Кремнев А.Ю. ЖТФ, 71, 33 (2001).
 Skvortsov A.M., Veiko V.P., Huynh C.T., Khaletskiy R.A. Proc.
- *SPIE*, **9065**, 90650S (2013).
- Wai Lek Ng, Lourenco M.A., Gwilliam R.M., Ledain S., Shao G., Homewood K.P. *Nature*, 410, 192 (2001).
- 12. Dittrich T., Timoshenko V.Y., Rappich J., Tsybeskov L. J. Appl. *Phys.*, **90**, 2310 (2001).
- Скворцов А.М., Вейко В.П., Хуинь К.Т. Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики, 81, 128 (2012).
- Вейко В.П., Скворцов А.М., Хуинь К.Т., Петров А.А. Письма в ЖТФ, 41, 65 (2015).
- Polyakov D., Skvortsov A., Veiko V. J. Laser Micro/Nanoeng., 10, 269 (2015).
- Zangwill A. *Physics at Surfaces* (Cambridge: Cambridge University Press, 1988).
- 17. Iton M. J. Phys. Condens. Matter, 4, 8447 (1992).
- 18. Duke C.B. Chem. Rev., 96, 1237 (1996).