

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛЁНКИ

PACSnumbers: 61.80.Jh, 68.49.Sf, 71.45.Gm, 73.20.Mf, 79.20.Nx, 79.20.Uv, 82.80.Pv

Плазмонна спектроскопія поверхні плівок перехідних металів після низькоенергетичного йонного впливу

М. О. Васильєв, В. М. Колесник, С. І. Сидоренко*, С. М. Волошко*,
В. В. Янчук*, А. К. Орлов*

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна*

Вперше плазмонну спектроскопію застосовано для аналізу поверхні нанорозмірних плівок перехідних металів. Досліджувалися моно- та багаточарові системи, одержані електронно-променевою методою осадження в надвисокому вакуумі у 10^{-7} Па. Зразки опромінювалися йонами Ar^+ з густиною струму у 5 мкА/см^2 й енергією у 600 еВ за доз у $2 \cdot 10^{17}$ і $12 \cdot 10^{17}$ йон/см² та витримувалися в атмосфері атомарно чистого кисню впродовж 24 годин. Розраховано усереднені значення енергії поверхневих (E_s) і об'ємних (E_b) плазмонів та їх відношення E_b/E_s , концентрацію електронів провідності, що беруть участь у плазмових коливаннях, а також відносно зміну міжплощинної відстані. Низькоенергетичний йонний вплив істотно поліпшує фізико-хемічний стан поверхні зразків, оскільки E_s збільшується зі зростанням E_b . Витримка у кисні після йонного бомбардування нівелює зміни концентрації електронів провідності та зменшує прояв

Corresponding author: Mykhaylo Oleksiyovych Vasylyev
E-mail: vasil@imp.kiev.ua

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine
*National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37 Peremohy Ave., 03056 Kyiv, Ukraine*

Citation: M. O. Vasylyev, V. M. Kolesnik, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, V. V. Yanchuk, and A. K. Orlov, Plasmon Spectroscopy of a Surface of the Transition Metal Films after Low-Energy Ion Action, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 7: 919–930 (2018) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.40.07.0919.

ефекту поверхневої релаксації до $\cong 6$ разів.

Ключові слова: поверхня, плазмони, нанорозмірні плівки, йонне опромінення, перехідні метали, вторинна електронна емісія.

Plasmon spectroscopy is first used to analyse the nanoscale-films' surface of the transition metals. A detailed analysis of the plasmon energy loss spectra of primary electrons in the 50–600 eV range is carried out for surface layers of the nanoscale multilayer thin-film Ni(25 nm)/Cu(25 nm)/Cr(25 nm)/Si(001), Ni(25 nm)/Cu(25 nm)/V(25 nm)/Si(001) and V(25 nm)/Si(001) systems bombarded with low-energy Ar⁺ ions and then held in a pure oxygen atmosphere. The mono- and multilayer systems obtained by the electron-beam deposition method in an ultrahigh vacuum of 10⁻⁷ Pa are investigated. The samples are irradiated with Ar⁺ ions with a current density of 5 μA/cm² and energy of 600 eV at doses of 2·10¹⁷ and 12·10¹⁷ ion/cm² and are kept in an atmosphere of atomically pure oxygen for 24 hours. The averaged values of energies of the surface (E_s) and bulk (E_b) plasmons, and their ratio E_b/E_s , the concentration of the conduction electrons participating in plasma oscillations, and the relative change in interplanar distances are calculated. The peaks of the surface and bulk plasmons observed in the nickel spectrum are localized at lower loss energies than they follow from the model of a homogeneous isotropic plasma of the set of the *s* and *d* electrons in accordance with the classical theory of collective excitations in a solid. The concentration of the conduction electrons is substantially reduced. In the case of vanadium, the maximum number of valence electrons participates in collective excitations. The concentration of such electrons is most strongly reduced for the surface that may be due to the structural features of the surface layers. After ion bombardment, the electron concentration decreases noticeably, probably because of formation of the radiation defects and due to the 'expansion'-type relaxation of the crystal lattice for nickel or the 'compression'-type relaxation for vanadium.

Key words: surface, plasmons, nanoscale films, ion irradiation, transition metals, secondary electron emission.

Впервые плазменная спектроскопия применена для анализа поверхности наноразмерных плёнок переходных металлов. Исследовались моно- и многослойные системы, полученные электронно-лучевым методом осаждения в сверхвысоком вакууме 10⁻⁷ Па. Образцы облучались ионами Ar⁺ с плотностью тока 5 мкА/см² и энергией 600 эВ при дозах 2·10¹⁷ и 12·10¹⁷ ион/см² и выдерживались в атмосфере атомарно чистого кислорода в течение 24 часов. Рассчитаны усреднённые значения энергии поверхностных (E_s) и объёмных (E_b) плазмонов и их отношение E_b/E_s , концентрация электронов проводимости, участвующих в плазменных колебаниях, а также относительное изменение межплоскостных расстояний. Низкоэнергетическое ионное воздействие существенно улучшает физико-химическое состояние поверхности образцов, поскольку E_s увеличивается с ростом E_b . Выдержка в кислороде после ионной бомбардировки нивелирует изменения концентрации электронов проводимости и уменьшает проявление эффекта поверхностной релаксации в $\cong 6$ раз.

Ключевые слова: поверхность, плазмони, наноразмерные плёнки, ионное

облучение, переходные металлы, вторичная электронная эмиссия.

(Отримано 30 січня 2018 р.)

1. ВСТУП

В останні роки відзначається інтенсивний розвиток нової галузі фізики твердого тіла — фізики наноструктурних матеріалів, а також наноструктурних технологій в мікроелектроніці. У зв'язку з цим пред'являються високі вимоги до забезпечення кількісної інформації про фізико-хімічні властивості на атомарному і молекулярному рівнях в мікрооб'ємах приповерхневої області речовини протяжністю від долі нанометра до декількох десятків нанометрів. До таких мікрооб'ємів відносяться й тонкоплівкові наногетероструктурні системи, нанесені на кремній. Дані системи представляють великий практичний інтерес в якості елементної бази сучасної твердотільної і тонкоплівкової наноелектроніки. Дослідження квантових ефектів, що визначають стабільність електронної системи металевих плівок нанорозмірної товщини, в даний час є актуальним завданням. Воно істотно ускладнюється для багатопарових нанорозмірних структур. Для вирішення цього завдання необхідним є залучення нових аналітичних метод. У зв'язку з цим заслуговує на серйозну увагу дослідження плазмонних резонансів, обумовлених збудженням колективних коливань електронів провідності в металах (плазмонів), локалізованих в досить тонкому поверхневому шарі. Відомо, що характеристики плазмонів надзвичайно чутливі до фізико-хімічного стану металевих поверхонь.

Кількісну аналізу спектру плазмонів у поверхневих шарах провідних матеріалів засновано на використанні явища непружного розсіяння електронів малих енергій (до 1 кеВ) при взаємодії їх з поверхнею зразка в надвисокому вакуумі [1]. Розуміння механізму цього виду характеристичних втрат енергії електронів відкриває нові можливості використання вторинної електронної спектроскопії для проведення неруйнівної аналізу поверхні твердого тіла нанорозмірної товщини [2, 3].

Плазмонна спектроскопія (ПС) є окремим випадком спектроскопії характеристичних втрат енергії відбитих електронів (ХВЕВЕ), заснованої на явищі вторинної електронної емісії, що виникає при взаємодії електронів малих енергій з поверхнею матеріалу [1]. Локальність даної спектроскопії по глибині зумовлено малою довжиною вільного пробігу емітованих електронів відносно процесів непружної взаємодії електронів. Остання визначається їх кінетичною енергією і знаходиться в межах 0,2–0,5 нм в залежності від природи матеріалу.

Зазвичай використання методи ПС пояснюється можливістю ви-

рішення такого завдання як визначення концентрації електронів провідності, що беруть участь у плазмових коливаннях. Відомо, що об'ємні та поверхневі характеристичні втрати енергії ($\Delta E_b = \hbar\omega_b$, $\Delta E_s = \hbar\omega_s$ відповідно) зв'язані з колективними коливаннями валентних електронів і визначаються їх концентрацією [4, 5].

Одним з ефективних способів цілеспрямованої модифікації фізико-хімічного стану поверхні провідних матеріалів є бомбардування її йонами малих енергій. Зокрема, таке оброблення приводить до зміни кінетики та механізму адсорбції кисню і окиснення металевих поверхонь [6]. Прояв таких ефектів стосовно нанорозмірних багатошарових пліткових систем в даний час невідомий. Інформація щодо електронної структури важлива також для пояснення фізичної природи електричних, теплових і механічних властивостей пліткових наногетерогенних структур.

Мета цієї роботи — детальна аналіза спектрів плазмонних втрат енергії первинних електронів на поверхні моно- та багатошарових плівок перехідних металів, підданих бомбардуванню низькоенергетичними йонами Ar^+ і подальшій витримці в атмосфері чистого кисню.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Досліджувалися наступні тонкопліткові системи: Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/Cr(25 нм)/SiO₂(001) — [Ni/Cu/Cr], Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/V(25 нм)/SiO₂(001) — [Ni/Cu/V], V(25 нм)/SiO₂(001) — [V]. Ці системи одержувалися методом електронно-променевого осадження в одному вакуумному циклі на поліровані підкладинки монокристалічного SiO₂(001) кімнатної температури. Підкладинки попередньо піддавалися очищенню ультразвуком у спиртовому розчині, після чого відпалювалися за температури у 600°C. Ванадій чистотою у 99,7% осаджувався з мішені у формі стрижня, а мідь і нікель (99,99%) — з молібденового тигля. Для розпорошення навіски хрому у вигляді порошку використовувався вуглецевий тигель. Відстань від мішені до підкладинки становила — 150 мм, робочий вакуум в камері — 10⁻⁷ Па. Товщина осаджених полікристалічних шарів контролювалася за допомогою профілометра DekTak 200-Si.

Дослідження виконувалися із використанням надвисоковакуумного низькоенергетичного електронного спектрометра, що обладнаний чотирисітковим квазінапівсферичним енергоаналізатором, а також електронною та йонною гарматами [7]. Робочий тиск залишкових газів в камері становив 6·10⁻⁸ Па. Для виділення піків у спектрі вторинних електронів, при використанні енергоаналізатора з гальмівним полем використано методу одноразового диференціювання кривої затримки вторинного струму шляхом реєстрації сигналу першої гармоніки струму колектора при модуляції затримувального потенціалу синусоїдальною напругою [8].

Застосування модуляційної методи уможливило виділити чистий сигнал у вигляді dN/dE і відняти вплив фону від істинно вторинних електронів. Енергетична роздільча здатність енергоаналізатора, оцінена за реак-то-реак-амплітудою диференційованого пружнього піку, при $E_0 = 200$ еВ становить $\Delta E/E_0 = 0,6\%$, а при $E_0 = 500$ еВ $\Delta E/E_0 = 0,3\%$. Модулювальна синусоїдальна напруга первинного пучка електронів з частотою у 5540 Гц у всьому інтервалі енергій становила 3–4 В.

Для дослідження впливу йонного бомбардування на характеристики плазмонів використовувалася йонна гармата з йонізацією робочого газу електронним ударом. Робочим газом слугував спектрально чистий аргон, попередньо очищений від активних домішок за допомогою сублімаційного насоса. Зразки опромінювали по нормалі до поверхні пучком йонів Ar^+ діаметром у 4 мм з густиною струму у 5 мкА/см² і енергією у 600 еВ при наступних дозах: $D_1 = 2 \cdot 10^{17}$ йон/см², $D_2 = 12 \cdot 10^{17}$ йон/см². Дані режими опромінення широко використовуються при підготовці металевих поверхонь методом йонного розпорошення. Після кожної дози опромінення вимірювали спектри характеристичних втрат енергії поверхневих і об'ємних плазмонів. Після йонного впливу в вакуумну камеру напускався атомарно чистий кисень за тиску у $2 \cdot 10^{-4}$ Па. Експозиція в атмосфері кисню становила 24 години.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Типовий енергетичний спектер вторинної електронної емісії $N(E_0)$ має вигляд, зображений на рис. 1 [1]. Можна виділити декілька характерних енергетичних областей розподілу вторинних електронів $N(E_0)$ в залежності від основних типів взаємодії первинного електронного пучка з поверхнею твердого тіла (області 1–4 на рис. 1). Емісія вторинних електронів виникає в результаті процесів пружнього і непружного розсіювання первинних електронів, а також емісії власних електронів матеріалу.

Особливістю пружньо відбитих електронів є збереження ними енергії первинного електронного пучка E_0 і зміна лише напрямку руху. В результаті цього процесу в спектрі $N(E_0)$ утворюється вузький пружній пік (область 1). Його розширення обумовлено тепловим розкидом енергій електронів в первинному пучку і роздільною здатністю реєструвального енергоаналізатора.

Безпосередньо до пружнього піку примикає група спектральних піків, зумовлених розсіянням електронів, які зазнали втрати енергії на збудження в матеріалі міжзонних переходів, електронних коливань плазмового типу та йонізацію внутрішніх електронних оболонок (область 3). Крім зазначених особливостей, в області 3 спектру $N(E_0)$ присутня тонка структура збудження Оже-

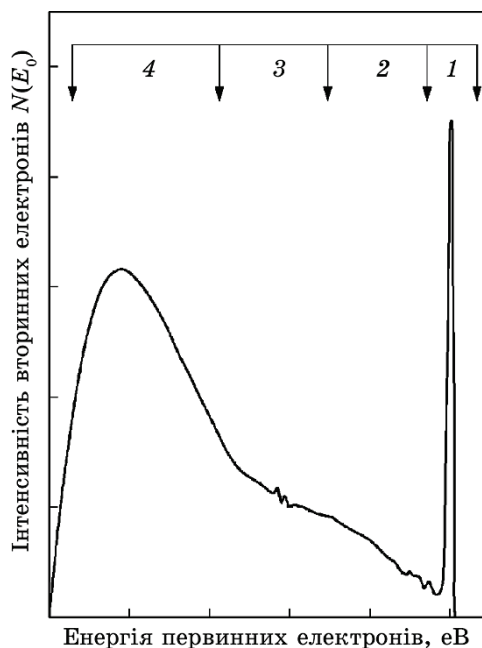


Рис. 1. Типовий енергетичний спектр вторинних електронів $N(E_0)$.

Fig. 1. Typical energy spectrum of secondary electrons, $N(E_0)$.

електронів твердого тіла. Широкий максимум в низькоенергетичній області спектру $N(E_0)$ (область 4) пов'язаний з емісією істинно вторинних електронів матеріалу. Такі електрони твердого тіла емітують з поверхні зразка у вакуум з енергією від нуля до декількох десятків електрон-вольт, як результат багаторазових актів непружного електрон-електронного розсіювання первинних електронів [9].

Характеристичні втрати електронів вимірювалися в інтервалі енергій пучка первинних електронів E_0 від 50 еВ до 600 еВ. Спектри характеристичних втрат склалися з піків, які інтерпретувалися як відповідні поверхневим і об'ємним плазмонам, міжзонним переходам і йонізаційним втратам. Відповідно до мети цієї роботи були виміряні енергії поверхневих E_s і об'ємних E_b плазмонів в залежності від енергії первинних електронів E_0 . Відомо, що величина енергії плазмових коливань слабо залежить від E_0 [10, 11].

Схему типового спектру плазмових втрат наведено на рис. 2. У таблиці 1 наведено усереднені по енергіях значення E_s і E_b , як для вихідного стану, так і після експозиції вихідного зразка у кисні, йонного бомбардування з різними дозами і експозиції у кисні після йонного оброблення з дозою D_2 . За умов використаного діапазону енергій первинних електронів товщина досліджуваного шару складає 1,0–1,5 нм [12].

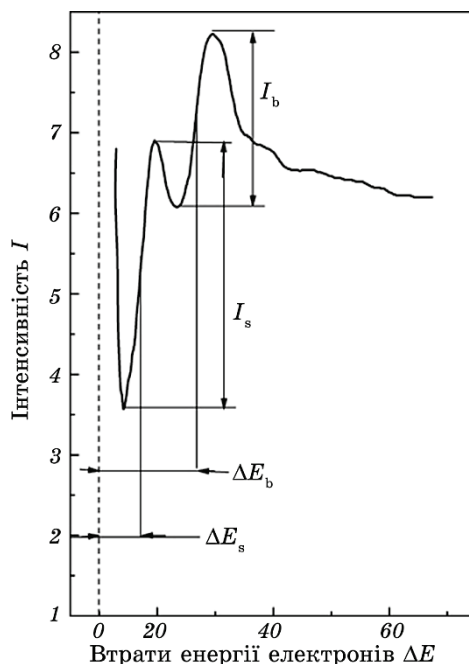


Рис. 2. Схема мірювання енергії й інтенсивності поверхневих (E_s) і об'ємних (E_b) плазмонів.

Fig. 2. Scheme of measurement of energy and intensity of surface (E_s) and bulk (E_b) plasmons.

В рамках моделю газу вільних електронів енергія поверхневого плазмона E_s пов'язана з енергією об'ємного плазмона E_b наступним співвідношенням [9]:

$$E_s = E_b / \sqrt{1 + \varepsilon}, \quad (1)$$

де ε — діелектрична постійна. Для системи «метал-вакуум» приймається, що $\varepsilon = 1$. Тоді зазначене співвідношення (1) набуває такого вигляду:

$$E_s = E_b / \sqrt{2} \text{ або } E_s = E_b / 1,4. \quad (2)$$

У таблиці 2 наведено експериментальні значення відношення E_b/E_s для різних станів досліджених плівок.

Як видно, одержано більш високі значення E_b/E_s у порівнянні з теоретичною величиною, як для вихідного стану, так і після різних впливів. З даної таблиці слідує також, що найбільш близькі до теорії значення E_b/E_s спостерігаються для плівки [V] після опромінен-

ТАБЛИЦЯ 1. Усереднені значення енергії поверхневих (E_s) і об'ємних (E_b) плазмонів.**TABLE 1.** The average value of the surface (E_s) and bulk (E_b) plasmons' energy.

Плівки	Тип плазмонів	Вплив і енергія плазмонів, еВ				
		Вихідний стан	O ₂	Ar ⁺ (D ₁)	Ar ⁺ (D ₂)	Ar ⁺ (D ₂) + O ₂
[Ni/Cu/Cr]	E_s	9,0	9,0	8,0	7,5	9,0
	E_b	24,0	22,5	22,0	22,0	22,5
[Ni/Cu/V]	E_s	8,9	9,0	9,0	8,0	9,0
	E_b	22,9	22,5	20,5	17,5	22,0
[V]	E_s	11,1	8,5	12,0	10,0	10,5
	E_b	22,3	21,5	21,5	19,0	22,5

ня йонами Ar⁺ з дозами D₁ і D₂ — 1,8 і 1,9 відповідно.

Скоріш за все, йонне оброблення в даному випадку істотно поліпшує фізико-хімічний стан поверхні зразка, що, в свою чергу, збільшує енергію поверхневих плазмонів зі зростанням енергії об'ємних плазмонів (табл. 1).

Відмінність експериментальних даних від теорії вільного електронного газу, що неодноразово спостерігалася для великої кількості масивних зразків перехідних металів, може бути викликана декількома причинами: участю не всіх валентних електронів у колективних коливаннях; впливом на енергію плазмонів міжзонних переходів; особливостями локальної межі області поділу метал–вакуум, а також реальним фізико-хімічним станом поверхні металів [13, 14].

Знаючи енергію плазмових коливань, можна визначити концентрацію валентних електронів, що реально беруть участь у колективних коливаннях. У рамках моделю однорідної, ізотропної й нескінченної плазми енергія об'ємних плазмонів визначається наступним співвідношенням [9]:

ТАБЛИЦЯ 2. Відношення між енергіями поверхневих (E_s) і об'ємних (E_b) плазмонів.**TABLE 2.** Relation of the surface (E_s) and bulk (E_b) plasmons' energies.

Плівки	E_b/E_s , eV				
	Вихідний стан	O ₂	Ar ⁺ (D ₁)	Ar ⁺ (D ₂)	Ar ⁺ (D ₂) + O ₂
[Ni/Cu/Cr]	2,7	2,5	2,7	2,9	2,5
[Ni/Cu/V]	2,6	2,5	2,3	2,2	2,4
[V]	2,0	2,5	1,8	1,9	2,1

$$E_b = \hbar\omega_b = \hbar\sqrt{\frac{e^2 n}{m\varepsilon_0}}, \quad (3)$$

де \hbar — Планкова стала, e — заряд електрона, m — маса електрона, ε_0 — електрична постійна, n — концентрація електронів провідності в 1 см^3 . За допомогою даного рівняння можна розрахувати і концентрацію валентних електронів на атом n [ел./ат.]. Результати таких розрахунків наведено в табл. 3.

Якщо припустити, що в плазмових коливаннях беруть участь всі електрони валентної зони чистого Ni (електронна конфігурація $[\text{Ar}]3d^8 4s^2$), то згідно з рівнянням (3) — $E_b = 35,5 \text{ еВ}$. Відповідно до електронної конфігурації атома Ванадію $[\text{Ar}]3d^3 4s^2$ — $E_b = 22,1 \text{ еВ}$. Ця величина практично збігається з експериментальним значенням (табл. 1). Отже, у випадку з ванадієм в колективних коливаннях бере участь максимальна кількість валентних електронів. Як видно з табл. 1, піки об'ємних плазмонів, які спостерігаються в спектрі Ni, локалізовані за менших значень енергії втрат, ніж це впливає з моделю однорідної, ізотропної плазми сукупності s - і d -електронів.

Зсув експериментального значення енергії об'ємного плазмона в сторону менших енергій в порівнянні з розрахунковою величиною можна пояснити особливостями взаємодії колективізованих електронів, яка здійснюється за рахунок міжзонних переходів. Відповідно, концентрація валентних електронів, що беруть участь у колективних коливаннях, істотно менша в порівнянні з максимальною концентрацією для Ni, що дорівнює 10 електронам (табл. 3).

Найбільш істотно концентрація таких електронів зменшується для поверхні, що може бути пов'язано з особливостями поверхневої реконструкції та релаксації, а також присутністю дефектів структури і залишкових оксидів. Після йонного бомбардування концентрація електронів помітно зменшується (табл. 3), ймовірно, через формування радіаційних дефектів вакансійного типу та релаксації

ТАБЛИЦЯ 3. Теоретичні значення концентрації електронів провідності.

TABLE 3. Theoretical value of the conduction-electron concentration.

Плівки	Тип плазмонів	Концентрація електронів, ел./ат.				
		Вихідний стан	O ₂	Ar ⁺ (D ₁)	Ar ⁺ (D ₂)	Ar ⁺ (D ₂) + O ₂
[Ni/Cu/Cr]	E_s	0,6	0,6	0,5	0,4	0,6
	E_b	4,5	4,0	3,8	3,8	4,0
[Ni/Cu/V]	E_s	0,6	0,6	0,6	0,5	0,6
	E_b	4,2	3,8	3,3	2,4	4,0
[V]	E_s	1,2	0,7	1,4	1,0	1,1
	E_b	4,9	4,6	4,6	3,6	5,0

ТАБЛИЦЯ 4. Розраховані значення відносної зміни міжплощинної відстані.

TABLE 4. Calculated values of the relative change in the interplanar distance.

Плівки	Вихідний стан		Ar ⁺ (D ₁)		Ar ⁺ (D ₂)		O ₂		Ar ⁺ (D ₂) + O ₂	
	E _b , eV	Δd/d	E _b , eV	Δd/d	E _b , eV	Δd/d	E _b , eV	Δd/d	E _b , eV	Δd/d
[Ni/Cu/Cr]	24,0	0	22,0	+0,17	22,0	+0,17	22,5	+0,13	22,5	+0,13
[Ni/Cu/V]	22,9	0	20,5	+0,21	17,5	+0,47	22,0	+0,08	22,0	+0,08
[V]	22,3	0	21,5	+0,07	19,0	+0,30	21,5	-0,07	22,5	-0,02

кристалічної ґратниці (див. нижче). Після експозиції в кисні концентрація електронів не зазнає істотних змін. Можливо, що за даного тиску кисню не відбуваються зміни фізико-хімічного стану поверхні досліджених плівок у порівнянні з вихідною поверхнею.

У разі йонного бомбардування, найбільш ймовірно, що спостережується в експерименті зміна густини електронів провідності, пов'язана зі зменшенням енергії плазмонів, що, в свою чергу, зумовлено статичною релаксацією міжплощинних відстаней.

Як відомо, під впливом йонного пучка в приповерхневій області виникають точкові дефекти різних типів: вакансії, міжвузлові атоми та втілені атоми Аргону. Зазначені дефекти можуть приводити до релаксації міжплощинних відстаней в опромінену стопі до 10 атомових шарів [2, 3]. Мірою такої релаксації може слугувати величина відносної зміни міжплощинних відстаней $\Delta d/d$. Ґрунтуючись на принципах, викладених у [12], можна представити зміну міжплощинної відстані $\Delta d/d$ як

$$\Delta d / d = 2\Delta E / E_b, \quad (4)$$

де ΔE — зсув енергії плазмонів в результаті йонного впливу, E_b — усереднена енергія об'ємного плазмона.

Результати розрахунку $\Delta d/d$ за формулою (4) наведено в табл. 4. Як видно з даної таблиці, у всіх випадках, крім ванадію, спостерігається статична релаксація типу «розширення». Таким чином, при йонному впливі внаслідок розширення йонного остову густина електронів провідності зменшується, що і приводить до зменшення енергії плазмона.

4. ВИСНОВКИ

Проведено детальну аналізу спектрів плазмонних втрат енергії первинних електронів у діапазоні 50–600 eV для поверхні моно- та ба-

гатошарових плівок перехідних металів Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/Cr(25 нм), Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/V(25 нм) та V(25 нм), підданих бомбардуванню низькоенергетичними йонами Ar^+ з подальшою витримкою в атмосфері атомарно чистого кисню.

Спостережувані в спектрі Ni піки поверхневих і об'ємних плазмонів локалізовані за менших значень енергій втрат, ніж це впливає з моделю однорідної, ізотропної плазми сукупності *s*- і *d*-електронів згідно з класичною теорією колективних збуджень у твердому тілі. Концентрація електронів провідності при цьому істотно знижується. У разі V в колективних коливаннях бере участь максимальна кількість валентних електронів. Найбільш істотно концентрація таких електронів зменшується для поверхні, що може бути пов'язано з особливостями будови поверхневих шарів.

Після витримки в кисні вихідного зразка значення E_s для ніклю в системах [Ni/Cu/Cr] та [Ni/Cu/V] не змінюється, а для [V] — зменшується в 1,7 разів, при цьому E_b для всіх плівок зменшується неістотно. Після йонного бомбардування концентрація електронів провідності помітно зменшується, ймовірно, через формування радіаційних дефектів і релаксації кристалічної ґратниці типу «розширення» у випадку Ni, а для V — типу «стиснення». Найбільш істотно зменшується значення E_b у системі [Ni/Cu/V] — в 1,75 разів. Витримка у кисні після йонного бомбардування нівелює зазначені зміни концентрації електронів провідності, розраховані значення практично дорівнюють тим, що характерні для вихідного стану.

Що стосується відносної зміни міжплощинної відстані, то зі збільшенням дози опромінення значення $\Delta d/d$ не змінюється в системі [Ni/Cu/Cr], збільшується у $\cong 2$ рази в системі [Ni/Cu/V] і в $\cong 4$ рази у плівках [V]. Витримка в кисні до та після йонного бомбардування зменшує прояв ефекту поверхневої релаксації, зокрема, в системі [Ni/Cu/V] значення $\Delta d/d$ зменшується у $\cong 6$ разів.

Заміна «нижнього» шару хрому шаром ванадію у тришаровій системі чинить вплив на результати кількісної аналізи спектрів плазмонів «верхнього» шару ніклю. Це зумовлює необхідність врахування далекочинних впливів шарів перехідних металів, які наносяться на підкладку, наприклад для поліпшення адгезії (зазвичай це Cr або V), при інтерпретації результатів плазмонної спектроскопії поверхні нанорозмірних плівок.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. Т. Черепин, М. А. Васильєв, *Методи и приборы для анализа поверхности материалов: Справочник* (Київ: Наукова думка: 1982).
2. А. П. Шпак, М. А. Васильєв, В. А. Тиньков, *Металлофиз. новейшие технол.*, **26**: 765 (2004).
3. М. А. Vasylyev, S. P. Chenakin, and V. A. Tinkov, *Vacuum*, **78**: 19 (2005).

4. H. Raether, *Excitation of Plasmons and Interband Transition by Electrons* (Berlin: Springer Verlag: 1980).
5. Y. Wu, G. Li, and J. P. Camden, *Chem. Rev.*, **10**: 124 (2017).
6. М. О. Vasylyev, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and T. Ishikawa, *Успехи физики металлов*, **17**: 209 (2016).
7. V. A. Tinkov, M. A. Vasylyev, and G. G. Galstyan, *Vacuum*, **85**: 677 (2011).
8. M. A. Vasil'ev and S. D. Gorodetsky, *Vacuum*, **37**: 723 (1987).
9. D. Pines, *Elementary Excitation in Solids* (New York: Benjamin Press: 1963).
10. В. А. Тиньков, *Успехи физики металлов*, **7**: 117 (2006).
11. М. А. Vasylyev and V. A. Tinkov, *Surf. Rev. Lett.*, **15**: 635 (2008).
12. В. Е. Корсуков, А. С. Лукьяненко, В. Н. Светлов, *Поверхность. Физика, химия, механика*, № 11: 28 (1983).
13. C. Colliex, M. Kociak, and O. Stéphan, *Ultramicroscopy*, **162**: A1 (2016).
14. Yo. Fujiyoshi, T. Nemoto, and H. Kurata, *Ultramicroscopy*, **175**: 116 (2017).

REFERENCES

1. V. T. Cherepin and M. A. Vasil'ev, *Metody i Pribory dlya Analiza Poverkhnosti Materialov: Spravochnik* [Methods and Instruments for Surface Analysis of Materials: Handbook] (Kiev: Naukova Dumka: 1982) (in Russian).
2. A. P. Shpak, M. A. Vasil'ev, and V. A. Tin'kov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **26**: 765 (2004) (in Russian).
3. M. A. Vasylyev, S. P. Chenakin, and V. A. Tinkov, *Vacuum*, **78**: 19 (2005).
4. H. Raether, *Excitation of Plasmons and Interband Transition by Electrons* (Berlin: Springer Verlag: 1980).
5. Y. Wu, G. Li, and J. P. Camden, *Chem. Rev.*, **118**: 2994 (2017).
6. М. О. Vasylyev, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and T. Ishikawa, *Успехи Физики Metallov*, **17**: 209 (2016).
7. V. A. Tinkov, M. A. Vasylyev, and G. G. Galstyan, *Vacuum*, **85**: 677 (2011).
8. M. A. Vasil'ev and S. D. Gorodetsky, *Vacuum*, **37**: 723 (1987).
9. D. Pines, *Elementary Excitation in Solids* (New York: Benjamin Press: 1963).
10. В. А. Tin'kov, *Успехи Физики Metallov*, **7**: 117 (2006) (in Russian).
11. М. А. Vasylyev and V. A. Tinkov, *Surf. Rev. Lett.*, **15**: 635 (2008).
12. В. Е. Korsukov, А. С. Luk'yanenok, and V. N. Svetlov, *Poverkhnost'. Fizika, Khimiya, Mekhanika*, No. 11: 28 (1983) (in Russian).
13. C. Colliex, M. Kociak, and O. Stéphan, *Ultramicroscopy*, **162**: A1 (2016).
14. Yo. Fujiyoshi, T. Nemoto, and H. Kurata, *Ultramicroscopy*, **175**: 116 (2017).