

PACS numbers: 68.49.Jk, 68.49.Sf, 71.45.Gm, 73.20.Mf, 79.20.Hx, 79.20.Uv

Плазмонная спектроскопия поверхности монокристалла W (100)

М. А. Васильев, Е. Г. Ленъ, В. Н. Колесник,
И. Н. Макеева, В. И. Патока, С. В. Смольник

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Академика Вернадского, 36,
03142 Киев, Украина*

Плазмонная спектроскопия применена для исследования электронных состояний вблизи ориентированной параллельно кристаллографической плоскости (100) поверхности монокристалла W после различных видов её термохимической и ионной обработок. Исследование атомарно чистых граней металлических монокристаллов в сверхвысоком вакууме позволило повысить достоверность экспериментальных данных и сравнить их с существующими теоретическими моделями, разработанными для идеальных кристаллов со свободной поверхностью. Определены усреднённые значения энергии поверхностных (E_s) и объёмных (E_b) плазмонов, их отношение E_b/E_s , соответствующие этим плазмонам концентрации электронов проводимости, относительное изменение межплоскостных расстояний, а также значения работы выхода электронов с поверхности образца W (100) в исходном состоянии, а также после последовательных нагреваний в интервале температур 500–1600°C, экспозиций в чистом атомарном кислороде и бомбардировки низкоэнергетическими ионами Ar^+ . Дано объяснение существенной зависимости экспериментальных значений энергии возбуждения плазмонов от состояния поверхности образца и степени их приближения в процессе его термохимической и ионной обработок к значениям, рассчитанным согласно классической теории коллективных электронно-плазменных колебаний в твёрдом теле. Получены

Corresponding author: Mykhailo 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*

Citation: M. O. Vasylyev, E. G. Len, V. M. Kolesnik, I. M. Makeeva, V. I. Patoka, and S. V. Smolnik, Plasmon Spectroscopy of W (100) Single Crystal Surface, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 4: 471–485 (2020) (in Russian), DOI: [10.15407/mfint.42.04.0471](https://doi.org/10.15407/mfint.42.04.0471).

важные для практического применения в термоэмиссионных преобразователях энергии минимальное (4,07 эВ) и максимальное (4,37 эВ) значения работы выхода электронов с поверхности W (100), определяемые типами её обработки.

Ключевые слова: поверхность монокристалла W (100), электроны проводимости, характеристические потери энергии электронов, плазмоны, работа выхода электронов.

Плазмонна спектроскопія застосована для дослідження електронних станів поблизу орієнтованої паралельно кристалографічній площині (100) поверхні монокристала W після різних видів її термохімічної та йонної обробок. Дослідження атомарно чистих граней металевих монокристалів у надвисокому вакуумі дозволило підвищити достовірність експериментальних даних і порівняти їх з існуючими теоретичними моделями, розробленими для ідеальних кристалів з вільною поверхнею. Визначено усереднені значення енергії поверхневих (E_s) і об'ємних (E_b) плазмонів, їх відношення E_b/E_s , концентрації електронів провідності, що відповідають цим плазмонам, відносну зміну міжплощинних відстаней, а також значення роботи виходу електронів з поверхні зразка W (100) у вихідному стані, а також після послідовних нагрівань в інтервалі температур 500–1600°C, експозицій в чистому атомарному кисні і бомбардування низькоенергетичними йонами Ar^+ . Дано пояснення суттєвої залежності експериментальних значень енергії збудження плазмонів від стану поверхні зразка і ступеня їх наближення в процесі його термохімічної та йонної обробок до значень, розрахованих згідно з класичною теорією колективних електронно-плазмових коливань в твердому тілі. Одержано важливі для практичного застосування в термоемісійних перетворювачах енергії мінімальне (4,07 еВ) і максимальне (4,37 еВ) значення роботи виходу електронів з поверхні W (100), що визначаються типами її обробки.

Ключові слова: поверхня монокристалу W(100), електрони провідності, характеристичні втрати енергії електронів, плазмони, робота виходу електронів.

Plasmon spectroscopy is used to study the electronic state near the W single crystal surface parallel to (100) crystallographic plane after various types of thermochemical and ion treatments. The study of the atomically pure faces of the metal single crystals under ultrahigh vacuum allows increasing the reliability of experimental data and comparing it with existing theoretical models developed for ideal crystals with the free surface. The average values of the surface (E_s) and bulk (E_b) plasmons' energies, their ratio E_b/E_s , concentrations of conduction electrons corresponding to these plasmons, relative changes in interplanar spacing, and also the electrons work function from the W (100) surface are determined in the initial state and after consecutive heating in temperature range of 500–1600°C, holding in pure atomic oxygen and Ar^+ ion bombardment. A substantial dependence of experimental values of plasmon excitation energy on a state of the sample surface and degree of their vicinity to the values calculated using classical theory of collective electron-plasma oscillations in a solid during thermochemical and ion treatments

of sample are explained. The minimal (4.07 eV) and maximal (4.37 eV) values of the work function of electrons from the W (100) surface, determined by the types of its treatment and important for practical applications in thermionic energy converters, are obtained.

Key words: surface of W (100) single crystal, conduction electrons, characteristic losses of electron energy, plasmons, electron work function.

(Получено 1 октября 2019 г.; окончат. вариант — 15 января 2020 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Высокотемпературные (>2000 K) термоэмиссионные преобразователи (ТЭП) являются единственными прямыми преобразователями тепловой энергии в энергию электрического тока сравнительно высокой силы (до 10 А) и мощности (до 20 Вт/см²) [1, 2]. Все электроды зоны преобразования энергии работают в экстремальных условиях высоких температур, а зачастую и сильного радиационного облучения, поэтому возникает ряд технических трудностей, связанных, например, с интенсивным испарением материала катода или с радиационным распуханием электродов, приводящих к уменьшению срока службы ТЭП. Одним из способов борьбы с пагубным влиянием испарения материала катода без ухудшения технических характеристик ТЭП в процессе его эксплуатации является использование катода и анода одинакового химического состава, но с различной работой выхода электронов с их поверхностей. Добиться этого можно путём использования для изготовления катода и анода ТЭП монокристаллов какого-либо одного тугоплавкого металла с разной ориентацией их рабочих поверхностей относительно кристаллографических плоскостей. Для катода выбирается грань, обладающая минимальной работой выхода электронов, а для анода — максимальной. При этом, чем больше разница в значениях работы выхода, тем больше будет напряжение, выдаваемое ТЭП. Так, максимальная работа выхода электронов из вольфрама наблюдается на грани (110), а минимальная — на грани (100) [3]. Это позволяет получать только за счёт контактной разницы потенциалов напряжение в режиме ТЭП около 1 В с дополнительным увеличением до 1,5 В за счёт разницы температур катода и анода, а также ввода ионов цезия в межэлектродное пространство для уменьшения работы выхода катода и компенсации пространственного заряда, создаваемого эмитированными электронами.

В этой связи, несомненно, является актуальным изучение свойств различно ориентированных поверхностей монокристаллов тугоплавких металлов, в том числе вольфрама, и влияния на работу выхода электронов с поверхности физико-химических и технологических процессов, таких как термическая обработка, ионная

бомбардировка поверхности, адсорбция и десорбция на ней различных химических веществ, а также сегрегация на поверхности примесей и дефектов из объема монокристалла.

В настоящее время наибольшее распространение для физико-химического анализа поверхности материалов получили методы, основанные на явлении вторично-электронной эмиссии (ВЭЭ), возникающей при взаимодействии электронов малых энергий с поверхностью материала [4–6]. Локальность этих методов по глубине обусловлена малой длиной свободного пробега эмитируемых электронов относительно процессов неупругого взаимодействия, которая определяется их кинетической энергией и, в зависимости от метода, находится в пределах от $\approx 0,2$ до $\approx 5,0$ нм. Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) является одним из распространенных методов электронной спектроскопии поверхности твердых тел, в котором исследуются неупруго рассеянные электроны, испытавшие дискретные потери энергии при отражении от поверхности твердого тела при возбуждении основных уровней (ионизационные потери) и коллективных колебаний электронов проводимости (плазмонов) [6]. Наиболее интенсивными в СХПЭЭ являются потери, связанные с возбуждением объемных и поверхностных плазмонов. Количественный анализ этих возбуждений лежит в основе метода спектроскопии поверхностных плазмонов (СПП). Электроны в металлах, которые нейтрализуются неподвижными положительными ионами, достаточно жестко связаны между собой и находящимися в узлах кристаллической решетки, можно рассматривать как особый вид плазмы. Многие явления, характерные для газоразрядной плазмы, такие например, как плазменные или ленгмюровские волны, можно перенести в физику твердого тела. С классической точки зрения плазменные колебания в металлах, квант которых называется плазмоном, представляют собой осцилляции валентных электронов по отношению к положительно заряженным ионам, образующим кристаллическую решетку. Эти осцилляции обусловлены дальнodelствием кулоновских сил. Спектры характеристических потерь энергии электронов, обусловленные возбуждением основных уровней, являются потенциальными носителями информации о составе и химическом состоянии элементов на поверхности твердого тела и адсорбированных слоев. Для поверхности кристалла энергетическое положение и интенсивность пиков объемных и поверхностных плазмонов в спектре СХПЭЭ обусловлено электронной структурой поверхностной области. В частности, с помощью анализа спектров плазменных возбуждений можно определить концентрацию электронов проводимости, принимающих участие в плазменных колебаниях [7, 8], определить их энергию связи [9] и оценивать поверхностные коэффициенты термического расширения.

Цель данной работы — детальный анализ спектров плазменных потерь энергии первичных электронов на поверхности монокристалла W (100), полученных в исходном состоянии, после нагрева в температурном диапазоне 500–1600°C, а также после последующей экспозиции в чистом кислороде и бомбардировки низкоэнергетическими ионами Ar^+ . На основе экспериментальных данных рассчитать концентрацию электронов проводимости, участвующих в плазменных колебаниях, работу выхода электронов, а также относительное изменение межплоскостных расстояний и сравнить полученные результаты с существующими теориями и теоретическими моделями, разработанными для идеальных кристаллов.

2. ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Монокристалл W (100) выращен методом электронно-лучевой бесстигельной зонной перекристаллизации с чистотой исходного сырья 99,98%. Образец вырезался из слитка электроискровой резкой и был ориентирован по плоскости (100) с погрешностью $\pm 20'$. Для снятия деформированного поверхностного слоя образец был подвергнут шлифовке алмазными эластичными кругами с различным размером зерна абразива и электрохимической полировке при завершении подготовки исследуемой поверхности. Контроль состояния поверхности проводился с помощью рентгеноструктурного анализа, количество углерода в образцах, согласно химическому анализу, не более $1 \cdot 10^{-3}$ % масс.

Исследования выполнялись в сверхвысоком вакууме с использованием низкоэнергетического электронного спектрометра, оснащенного четырехсеточным квазиполусферическим энергоанализатором [10], а также электронной и ионной пушками [10] при рабочем давлении остаточных газов не хуже $1 \cdot 10^{-7}$ Па. Для выделения пиков в спектре вторичных электронов использован метод однократного дифференцирования кривой задержки вторичного тока путем регистрации сигнала первой гармоники тока коллектора при модуляции задерживающего потенциала синусоидальным напряжением [11].

Применение модуляционной методики позволяет выделить чистый сигнал от истинно вторичных электронов в виде dN/dE и вычесть вклад фона. Энергетическое разрешение энергоанализатора, оцененное по peak-to-peak амплитуде дифференцированного упругого пика, при $E_0 < 500$ эВ составляет $\Delta E/E_0 \cong 0,5\%$, а при $E_0 > 500$ эВ $\Delta E/E_0 \cong 0,3\%$, соответственно. Погрешность измерения интенсивности и энергии поверхностных и объемных плазмонов не превышала 5%. В условиях использованного диапазона энергий первичных электронов ($E_0 = 50\text{--}650$ эВ) толщина исследуемого слоя составляет 1,0–5,0 нм [12].

Подготовка образца W (100) проводилась непосредственно в камере электронного спектрометра, где он подвергался различным воздействиям в последовательности, приведенной ниже: 1 — отжиг при температуре 500°C в течение 60 мин; 2 — отжиг при температуре 1500°C в течение 180 мин; 3 — отжиг при температуре 1600°C в течение 120 мин; 4 — экспозиция в кислороде при температуре 1600°C в течение 60 мин при $P_{O_2} = 2 \cdot 10^{-4}$ Па; 5 — отжиг при температуре 1600°C в течение 360 мин и экспозиция в кислороде в течение 60 мин при $P_{O_2} = 2 \cdot 10^{-4}$ Па; 6 — бомбардировка ионами Ar^+ с энергией 800 эВ и плотностью тока 5 мкА/см².

После каждого воздействия записывали спектры характеристических потерь энергии электронов с последующим вычислением этих потерь.

В качестве источника кислорода использовалась закись меди, запрессованная в тонкостенную платиновую трубку, при нагревании которой выделялся чистый кислород [13, 14]. Процесс получения кислорода и его давление в камере контролировали газовым масс-спектрометром МХ 7304А, масс-анализатор которого расположен непосредственно в измерительной камере.

Для исследования влияния ионной бомбардировки на характеристики плазмонов использовалась ионная пушка с ионизацией рабочего газа электронным ударом. Рабочим газом служил спектрально чистый аргон, состав которого также контролировался газовым масс-спектрометром.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для экспериментального определения потерь, затраченных на возбуждение плазменных колебаний, были записаны спектры характеристических потерь энергии электронов монокристалла W (100) в интервале энергий первичных электронов от 50 до 650 эВ. Общий вид спектра характеристических потерь энергии электронов является типичным и детально описан в работе [15]. Основными типами характеристических потерь являются потери, связанные с ионизацией основных электронных уровней, возбуждением поверхностных и объемных плазмонов, а также с межзонными переходами.

На энергетическом спектре ВЭЭ образца W (100) наблюдались характерные пики объемных и поверхностных плазмонов (потери, связанные с их возбуждением были наиболее интенсивными), а также межзонных переходов и ионизационных потерь. В соответствии с целью данной работы были измерены в зависимости от энергии первичных электронов E_0 энергии поверхностных $E_s = \hbar\omega_s$ и объемных $E_b = \hbar\omega_b$ плазмонов (где ω_s и ω_b — частоты колебаний поверхностного и объемного плазмонов соответственно). Наши результаты подтвердили известный факт [16, 17], что величина энер-

гии плазменных колебаний практически не зависит от E_0 .

Известно, что для модели однородной, изотропной и бесконечной плазмы энергия объемного плазмона определяется следующим соотношением [18]:

$$E_b = \hbar\omega_b = \hbar \sqrt{\frac{e^2 n}{m\varepsilon_0}}, \quad (1)$$

где \hbar — постоянная Планка, e — заряд электрона, n — концентрация свободных электронов, которая определяется как произведение валентности металла на число атомов в 1 см^3 , m — масса электрона, ε_0 — электрическая постоянная.

Если предположить, что в колебаниях участвуют валентные электроны W (электронная конфигурация [Xe] $5d^4 6s^2$), то, считая их свободными, согласно (1) можно получить, что $\hbar\omega_b = 22,8$ эВ. В таблице 1 приведены усредненные по энергиям экспериментальные значения E_s и E_b , как для исходного состояния, так и после отжига при различных температурах и временах выдержки, экспозиции в кислороде и очистки поверхности образца ионами Ar^+ .

Сдвиг экспериментального значения энергии возбуждения объемного плазмона в сторону меньших энергий, по сравнению с расчетной величиной (22,8 эВ), объясняется взаимодействием коллективизированных электронов, возникающим за счет межзонных переходов. В теории учитываются коллективные осцилляции почти свободных электронов, а сильно связанные электроны остовных уровней из рассмотрения исключены. Работы по СХПЭЭ первой группы переходных металлов [19] показали, что в элементах начала группы электроны s - и d -зон можно считать почти свободными. В металлах с большим атомным номером, к которым и принадлежит

ТАБЛИЦА 1. Средние значения энергии поверхностного (E_s) и объемного (E_b) плазмонов, а также их отношение.

TABLE 1. The average values of surface (E_s) and bulk (E_b) plasmons' energy as well as their ratio.

Характеристики плазмонов	Режимы обработки поверхности						
	Исходное состояние	Отжиг 500°C, 60 мин	Отжиг 1500°C, 180 мин	Отжиг 1600°C, 120 мин	Отжиг в O_2 при 1600°C, 60 мин	Отжиг 1600°C, 360 мин + O_2 , 60 мин	Ar^+
E_s , эВ	11,7	12,2	13,5	13,6	12,5	12,2	12,2
E_b , эВ	22,3	20,2	21,5	22,4	22,6	22,0	23,1
E_b/E_s	1,90	1,65	1,59	1,65	1,8	1,8	1,89

вольфрам, некоторые электроны этих зон являются сильно связанными, поэтому энергия плазмонов оказывается более низкой, чем предсказанная моделью свободных электронов. Однако измеренные энергии возбуждения плазмонов зависят от состояния поверхности образца и приближаются к расчетным значениям, согласно классической теории коллективных колебаний в твердом теле, после его термической и ионной обработки. После очистки поверхности ионами Ag^+ наблюдается даже более высокое значение E_b . Это связано с существенным изменением после ионной обработки физико-химического состояния поверхности, что, как будет показано ниже, может приводить к увеличению в объеме кристаллической решетки, анализируемом методом ВЭЭ, концентрации свободных носителей заряда.

Согласно модели газа свободных электронов [18], энергия поверхностного плазмона связана с энергией объемного плазмона следующим соотношением:

$$E_s = E_b / \sqrt{1 + \varepsilon}, \quad (2)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость окружающей образец среды. Наблюдаемые в спектре пики поверхностных плазмонов локализованы в области меньших энергий характеристических потерь, чем это следует из модели однородной, изотропной плазмы совокупности s - и d -электронов. Согласно этой модели граница раздела металл–вакуум является совершенной и плоской, т.е. $\varepsilon = 1$. Следовательно, уравнение (2) может быть записано как

$$E_s = E_b / \sqrt{2}. \quad (3)$$

Однако стоит заметить, что локальные границы области раздела металл–вакуум в действительности отличаются от идеальных, например, за счет того, что исследуемая поверхность имеет различную кристаллографическую ориентацию или на поверхности присутствуют адсорбированные молекулы газа или оксидные слои. Так, при исследовании плазменных потерь чистого W было обнаружено, что для поликристаллического образца $E_b/E_s \cong 1,8$ [20], а для граней (100) и (111) — $E_b/E_s \cong 1,89$ и $E_b/E_s \cong 2,2$ соответственно [21, 22]. Исходя из экспериментальных результатов, полученных в настоящей работе и представленных в нижней строке табл. 1, отношение $E_b/E_s = \sqrt{2}$ также не выполняется. Как видно, получены более высокие значения E_b/E_s по сравнению с теоретической величиной, как для исходного состояния, так и после различных воздействий. Из вышеуказанных данных табл. 1 следует, что наиболее близкие к теоретическому значения E_b/E_s наблюдаются после 2-ой последовательной обработки с прогревом при температуре 1500°C в

течение 180 мин.

Из уравнения (1) можно получить выражение для вычисления концентрации электронов n в зоне проводимости металлов [23] с учетом данных, полученных из экспериментальных спектров характеристических потерь энергии электронов:

$$n = 0,724 \cdot E_p^2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}, \quad (4)$$

где E_p — соответственно энергия поверхностного ($p = s$) или объемного ($p = b$) плазмона.

Концентрации n_p ($p = s, b$) электронов проводимости вблизи поверхности W (100), рассчитанные как по энергиям поверхностных, так и по энергиям объемных плазмонов, представлены в табл. 2.

Наиболее существенно концентрация электронов проводимости уменьшается при расчете по энергии поверхностного плазмона, что может быть связано с особенностями поверхностной реконструкции и релаксации, а также с присутствием дефектов структуры и остаточных оксидов. Мерой такой релаксации может служить величина относительного изменения межплоскостных расстояний $\Delta d/d$. Основываясь на принципах, изложенных в [12], можно представить изменение межплоскостных расстояний $\Delta d/d$ в виде:

$$\Delta d/d = 2\Delta E/E, \quad (5)$$

где ΔE — сдвиг энергии плазмона в результате теплового и/или ионного воздействия, E — средняя энергия плазмона после воздействия.

Как следует из рис. 1 отжиг при температурах 500 и 1500°C, а также обработка в кислороде при температуре 1600°C в течение 60 мин приводят к сжатию кристаллической решетки, что влечет за собой изменение электронного состояния и должно приводить к увеличению концентрации свободных электронов, принимающих участие в плазменных колебаниях. В свою очередь, отжиг при

ТАБЛИЦА 2. Значения концентраций электронов проводимости, эл./ат.

TABLE 2. Values of the conduction electrons' concentrations, el./atom.

Тип плазмона	Концентрации $n_{s,b}$ электронов проводимости						Ar ⁺
	Исходное состояние	Отжиг 500°C, 60 мин	Отжиг 1500°C, 180 мин	Отжиг 1600°C, 120 мин	Отжиг в O ₂ при 1600°C, 60 мин	Отжиг 1600°C, 360 мин + O ₂ , 60 мин	
Поверхность	1,6	1,72	2,11	2,13	1,72	1,8	1,72
Объем	5,74	4,71	5,35	5,8	5,6	5,9	6,2

1600°C 120 мин и отжиг при 1600°C 360 мин с последующей экспозицией в кислороде в течение 60 мин, а также очистка поверхности ионами Ar^+ приводят к релаксации кристаллической решетки типа статическое «расширение», что, соответственно, должно приводить к уменьшению концентрации свободных электронов и к ослаблению межатомной связи. Однако, как показано в работе [24], этот эффект для монокристалла W (100) может быть скомпенсирован или даже получен обратный эффект, т.е. концентрация электронов проводимости будет увеличиваться за счет того, что происходит термостимулированная сегрегация примесных атомов углерода из объема к поверхности.

Сегрегированные атомы углерода могут находиться в междоузлиях ОЦК-решетки W (100) и занимать либо октаэдрические, либо тетраэдрические позиции и за счет электронов углерода концентрация электронов проводимости будет увеличиваться. Подобный эффект наблюдается и в данной работе. С ним коррелирует и описан-

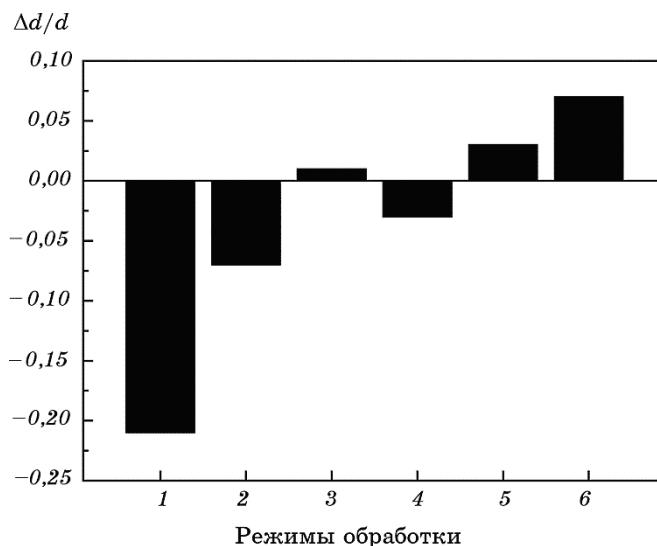


Рис. 1. Изменения межплоскостных расстояний после различных режимов обработки поверхности W (100): 1 — отжиг 60 мин при температуре 500°C; 2 — отжиг 180 мин при температуре 1500°C; 3 — отжиг 120 мин при температуре 1600°C; 4 — экспозиция в кислороде 60 мин при температуре 1600°C; 5 — отжиг 360 мин при температуре 1600°C и экспозиция в кислороде 60 мин; 6 — бомбардировка ионами Ar^+ .

Fig. 1. Changes of interplanar spacing after various modes of the W (100) surface treatment: 1—annealing at 500°C for 60 min; 2—annealing at 1500°C for 180 min; 3—annealing at 1600°C for 120 minutes; 4—exposure in oxygen at 1600°C for 60 minutes; 5—annealing at 1600°C for 360 minutes and exposure to oxygen for 60 minutes; 6—bombardment by Ar^+ ions.

ное выше увеличение после ионного травления значения E_b по сравнению с модельными предсказаниями (см. табл. 1).

Фундаментальной характеристикой поверхности материалов является работа выхода электронов. Как было сказано выше, для материалов, используемых для электродов термоэмиссионных преобразователей чрезвычайно важно знать изменение работы выхода электронов с поверхности в результате различных тепловых и ионных воздействий. Зная энергию объемного плазмона, работу выхода можно рассчитать, используя следующее выражение [9]:

$$\phi = 1,8 + (1/9)\hbar\omega_0. \quad (6)$$

Результаты соответствующих расчетов представлены на рис. 2. Как следует из рис. 2, исследуемая поверхность в исходном состоянии имеет достаточно большую работу выхода, что свидетельствует о наличии на ней адсорбированных частиц. Последующие два этапа

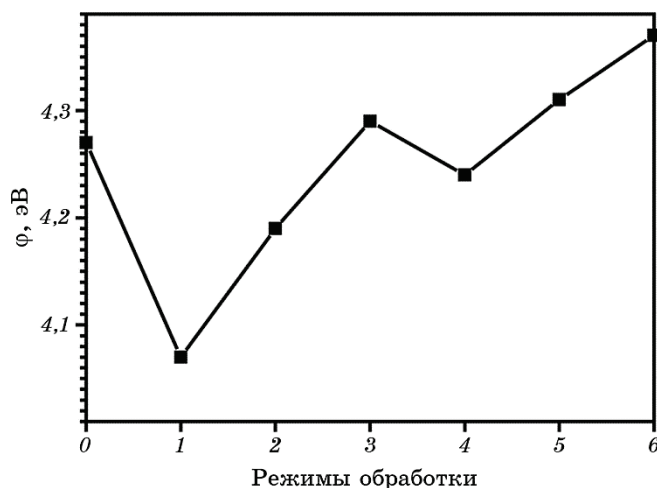


Рис. 2. Работа выхода электронов с поверхности W (100): 0 — в исходном состоянии; 1 — после отжига при температуре 500°C 60 мин; 2 — после отжига при температуре 1500°C 180 мин; 3 — после отжига при температуре 1600°C 120 мин; 4 — после экспозиции в кислороде при температуре 1600°C 60 мин; 5 — после отжига при температуре 1600°C 360 мин и экспозиции в кислороде 60 мин; 6 — после бомбардировки ионами Ar^+ .

Fig. 2. Electron work function from the surface W (100), eV: 0—in the initial state; 1—after annealing at 500°C for 60 minutes; 2—after annealing at 1500°C for 180 min; 3—after annealing at 1600°C for 120 minutes; 4—after exposure in oxygen at 1600°C for 60 minutes; 5—after annealing at 1600°C for 360 minutes and exposure in oxygen for 60 minutes; 6—after bombardment with Ar^+ ions.

термообработки (прогрев при 500 и 1500°C) образца приводят к уменьшению работы выхода электронов с поверхности (100) монокристалла W по сравнению с исходным состоянием, а дополнительный прогрев при 1600°C опять ее увеличивает. Это свидетельствует об очистке поверхности вольфрама на первых двух этапах от адсорбированных на ней частиц. Прогрев при 1500 и 1600°C, по всей видимости, приводит, как указывалось выше, к активации диффузии углерода и к сегрегации его из объема на поверхность, что отражается в последовательном росте работы выхода после обработок 2 и 3. Отжиг в атмосфере кислорода (режим 4) частично удаляет углерод с поверхности образца, что приводит к некоторому снижению работы выхода. Более длительная выдержка при 1600°C опять приводит к существенному повышению концентрации углерода в приповерхностной области, а последующая непродолжительная выдержка в атмосфере кислорода не успевает ее существенно уменьшить. Бомбардировка поверхности монокристалла ионами аргона дополнительно увеличивает работу выхода, «стравливая» поверхностные слои вольфрама с меньшим (из-за предыдущей кратковременной обработки кислородом) содержанием сегрегированного из объема углерода.

Исходя из данных нижней строки табл. 1 и рис. 2, можно сделать вывод о том, какая из первых двух термообработок (при 500°C 60 мин или при 1500°C 180 мин) обеспечивает состояние поверхности, наиболее близкое к атомарно чистому. Отношение энергий объемных и поверхностных плазмонов для идеальной поверхности должно стремиться к значению $\sqrt{2} \cong 1,41$. Как видно, после прогрева при температуре 500°C длительностью в 60 мин эта величина больше отличается от 1,41, чем после прогрева при температуре 1500°C в течение 180 мин, хотя работа выхода после первого прогрева ниже, чем после второго. Последнее может свидетельствовать о том, что после первого прогрева на поверхности грани (100) монокристалла W остаются адсорбированные частицы, понижающие работу выхода, например, азот, и только отжиг при более высокой температуре приводит к практически полному очищению поверхности.

4. ВЫВОДЫ

Проведен детальный анализ спектров плазменных потерь энергии первичных электронов на поверхности монокристалла W (100), полученных в исходном состоянии, после вакуумных нагревов в диапазоне температур 500–1600°C, а также после последующей экспозиции в чистом атомарном кислороде и бомбардировки низкоэнергетическими ионами Ar^+ . Наблюдаемые в спектре пики поверхностных и объемных плазмонов локализованы при меньших значениях энергий возбуждения, чем это следует из модели однородной,

изотропной плазмы совокупности s - и d -электронов согласно классической теории коллективных возбуждений в твердом теле. Установлено, что измеренные энергии возбуждения плазмонов зависят от состояния поверхности образца и в результате термической и ионной обработки образца приближаются к расчетным значениям. На основе экспериментальных данных рассчитаны концентрация электронов проводимости, участвующих в плазменных колебаниях, работа выхода электронов, а также относительное изменение межплоскостных расстояний. Показано, что экспериментальные значения концентрации электронов проводимости меньше рассчитанных в приближении свободных электронов, причем наиболее существенные отличия наблюдаются для приповерхностных слоев (в которых возбуждаются поверхностные плазмоны), что может быть связано с особенностями строения и релаксации поверхности при ее термической и ионной обработке. Поэтапный отжиг при температурах 500 и 1500°C приводит к уменьшению работы выхода электронов с поверхности монокристалла W (100) по сравнению с исходным состоянием образца. При этом достигается максимально близкое к идеальному состояние поверхности (с минимальным количеством дефектов и адсорбированного вещества). Однако, минимальная работа выхода для исследуемой грани, равная 4,07 эВ, достигается после первого отжига при 500°C в течение 60 мин, когда на поверхности, вероятно, еще сохраняются адсорбированные частицы, понижающие работу выхода (предположительно азот). Последующий прогрев при 1600°C приводит к увеличению работы выхода по сравнению с ее значением для исходного состояния образца, что связано, по всей видимости, с активацией диффузии примесных атомов углерода и сегрегацией их из объема к поверхности. Максимальная для грани (100) монокристалла W работа выхода в 4,37 эВ достигается после всех термических и химических (выдержка в атмосфере кислорода) обработок, а также заключительного ионного травления.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Вараксин, А. С. Титков, В. И. Силантьев, Н. А. Шевченко, *Поверхность*, № 11: 125 (1991).
2. Kamarul Aizat Abdul Khalid, Thye Jien Leong, and Khairudin Mohamed, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **63**, No. 6: 2231 (2016).
3. *Тугоплавкие материалы в машиностроении. Справочник* (Москва: Машиностроение:1967).
4. А. Р. Шульман, С. А. Фридрихов, *Вторично-эмиссионные методы исследования твёрдого тела* (Москва: Наука: 1977).
5. М. А. Васильев, *Структура и динамика поверхности переходных металлов* (Киев: Наукова думка: 1988).
6. В. Т. Черепин, М. А. Васильев, *Методы и приборы для анализа*

- поверхности материалов. Справочник (Киев: Наукова думка: 1982).
7. H. Raether, *Excitation of Plasmons and Interband Transition by Electrons* (Berlin: Springer Verlag: 1980).
 8. Y. Wu, G. Li, and J. P. Camden, *Chem. Rev.*, **118**, No. 6: 2994 (2018).
 9. Е. А. Бакулин, М. М. Бредов, *ФТТ*, **12**, № 3: 891 (1977).
 10. М. А. Vasil'ev and S. D. Gorodetsky, *Vacuum*, **37**: 723 (1987).
 11. V. A. Tinkov, M. A. Vasylyev, and G. G. Galstyan, *Vacuum*, **85**: 677 (2011).
 12. В. Е. Корсуков, А. С. Лукьяненко, В. Н. Светлов, *Поверхность. Физика, химия, механика*, № 11: 28 (1983).
 13. J. A. Becker, E. J. Becker, and R. G. Brandes, *J. Appl. Phys.*, **32**, No. 3: 411 (1961).
 14. И. Я. Дехтяр, В. Н. Колесник, В. И. Патока, В. И. Силантьев, *ДАН УССР, Серия А*, № 12: 1124 (1975).
 15. М. О. Васильев, В. М. Колесник, С. И. Сидоренко, С. М. Волошко, В. В. Янчук, А. К. Орлов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 7: 919 (2018).
 16. В. А. Тиньков, *Успехи физики металлов*, **7**: 117 (2006).
 17. М. А. Vasylyev and V. A. Tinkov, *Surf. Rev. Lett.*, **15**: 635 (2008).
 18. D. Pines, *Elementary Excitation in Solids* (New York: Benjamin Press: 1963).
 19. J. L. Robins and J. B. Swan, *Proc. Phys. Soc.*, **76**: 857 (1960).
 20. Э. Ф. Чайковский, В. С. Редькин, В. В. Зашквара, В. Т. Сотников, *ФТТ*, **15**, № 6: 1947 (1973).
 21. David Edwards Jr. and F. M. Propst, *J. Chem. Phys.*, **55**, No. 11: 5175 (1971).
 22. В. В. Кораблев, *ФТТ*, **12**, № 6: 1638 (1970).
 23. Y. N. Petrov, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.*, **160**: 35 (2007).
 24. I. Ya. Dekhtyar, V. I. Silantev, S. G. Sakharova, R. G. Fedchenko, V. I. Patoka, and V. N. Kolesnik, *phys. status sol. (b)*, **74**: 471 (1976).

REFERENCES

1. B. P. Varaksin, A. S. Titkov, V. I. Silantev, and N. A. Shevchenko, *Poverkhnost*, No. 11: 125 (1991) (in Russian).
2. Kamarul Aizat Abdul Khalid, Thye Jien Leong, and Khairudin Mohamed, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **63**, No. 6: 2231 (2016).
3. *Tugoplavkie Materialy v Mashinostroenii. Spravochnik* [Refractory Materials in Mechanical Engineering. Handbook] (Moscow: Mashinostroenie: 1967) (in Russian).
4. A. R. Shulman and S. A. Fridrihov, *Vtorichno-Emissionnye Metody Issledovaniya Tverdogo Tela* [Secondary Emission Methods for Solids Study] (Moscow: Nauka: 1977) (in Russian).
5. М. А. Vasil'ev, *Struktura i Dinamika Poverkhnosti Perekhodnykh Metallov* [Transition Metals Structure and Surface Dynamics] (Kyiv: Naukova Dumka: 1988) (in Russian).
6. 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] (Kyiv: Naukova Dumka: 1982) (in Russian).
7. H. Raether, *Excitation of Plasmons and Interband Transition by Electrons* (Berlin: Springer Verlag: 1980).

8. Y. Wu, G. Li, and J. P. Camden, *Chem. Rev.*, **118**, No. 6: 2994 (2018).
9. E. A. Bakulin and M. M. Bredov, *FTT*, **12**, No. 3: 891 (1977) (in Russian).
10. M. A. Vasil'ev and S. D. Gorodetsky, *Vacuum*, **37**: 723 (1987).
11. V. A. Tinkov, M. A. Vasylyev, and G. G. Galstyan, *Vacuum*, **85**: 677 (2011).
12. V. E. Korsukov, A. S. Luk'yanenok, and V. N. Svetlov, *Poverkhnost. Fizika, Khimiya, Mekhanika*, No. 11: 28 (1983) (in Russian).
13. J. A. Becker, E. J. Becker, and R. G. Brandes, *J. Appl. Phys.*, **32**, No. 3: 411 (1961).
14. I. Ya. Dekhtyar, V. N. Kolesnik, V. I. Patoka, and V. I. Silantev, *DAN USSR, Ser. A*, No. 12: 1124 (1975) (in Russian).
15. M. O. Vasylyev, V. M. Kolesnik, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, V. V. Yanchuk, and A. K. Orlov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 7: 919 (2018) (in Ukrainian).
16. V. O. Tin'kov, *Uspekhi Fiziki Metallov*, **7**: 117 (2006) (in Russian).
17. M. A. Vasylyev and V. A. Tinkov, *Surf. Rev. Lett.*, **15**: 635 (2008).
18. D. Pines, *Elementary Excitation in Solids* (New York: Benjamin Press: 1963).
19. J. L. Robins and J. B. Swan, *Proc. Phys. Soc.*, **76**: 857 (1960).
20. E. F. Chaikovsky, V. S. Redkin, V. V. Zashkvara, and V. T. Sotnikov, *FTT*, **15**, No. 6: 1947 (1973) (in Russian).
21. David Edwards Jr. and F. M. Propst, *J. Chem. Phys.*, **55**, No. 11: 5175 (1971).
22. V. V. Korablev, *FTT*, **12**, No. 6: 1638 (1970) (in Russian).
23. Y. N. Petrov, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.*, **160**: 35 (2007).
24. I. Ya. Dekhtyar, V. I. Silantev, S. G. Sakharova, R. G. Fedchenko, V. I. Patoka, and V. N. Kolesnik, *phys. status solidi (b)*, **74**: 471 (1976).