

539.104

## ВТОРИЧНАЯ ИОННАЯ ЭМИССИЯ

*Я. М. Фогель*

## I. ВВЕДЕНИЕ

При бомбардировке поверхности твердого тела пучком первичных положительных ионов наблюдается эмиссия с поверхности положительных и отрицательных ионов, нейтральных частиц, электронов и электромагнитного излучения. Эмиссия нейтральных частиц, составляющих твердое тело (катодное распыление), и эмиссия электронов при ионной бомбардировке твердых тел представляют собой достаточно хорошо изученные явления. Существуют обзорные статьи, посвященные изложению результатов изучения этих явлений. Иначе обстоит дело с изучением вторичной ионной эмиссии. По существу, систематическое исследование этого явления началось около десяти лет назад и количество накопленного экспериментального материала еще невелико. Однако, как будет ясно из дальнейшего изложения, явление вторичной ионной эмиссии дает возможность совершенно нового подхода к изучению различных физических и химических процессов на границе раздела твердое тело — разреженный газ, и поэтому систематическое изучение этого явления приобретает большое научное и практическое значение. Цель данной статьи — привлечь внимание физиков и физиков-химиков к еще мало изученному явлению вторичной ионной эмиссии, поскольку, по мнению автора, изучение этого явления не только увеличит понимание процессов взаимодействия атомных частиц с поверхностью твердого тела, но и даст возможность использовать это явление при изучении физики и химии поверхностей твердых тел.

Необходимо дать четкое определение явления, называемого вторичной ионной эмиссией, и тем самым строго определить круг вопросов, который будет освещен в настоящей статье. Необходимость в таком определении еще связана с тем, что иногда явление истинно вторичной ионной эмиссии смешивают с отражением первичных ионов от поверхности твердого тела. В случае вторичной ионной эмиссии мы имеем дело с ионами, вылетающими с поверхности твердого тела в результате передачи импульса от первичных ионов к частицам, находящимся на поверхности твердого тела. Отражение ионов есть не что иное, как рассеяние первичных ионов приповерхностным слоем твердого тела. В силу этого отраженные ионы имеют такую же природу, как и первичные, и могут отличаться от них только величиной или знаком заряда. Из сказанного следует, что отделение вторичных ионов от отраженных может быть легко произведено с помощью масс-спектрометрического анализа, поскольку во всех случаях, кроме одного, о котором будет сказано ниже, природа вторичных ионов отличается от таковой для отраженных ионов. Единственный случай, когда отделение вторичных ионов от отраженных может оказаться затруднительным, имеет место тогда, когда и те, и другие имеют одинаковую природу. Такой случай реализуется благодаря тому, что ионы первичного пучка внедряются

в приповерхностный слой твердого тела, а затем эти внедренные ионы снова выбиваются из него ударом первичных ионов. Отделение отраженных ионов от истинно вторичных ионов той же природы возможно в том случае, когда их энергетические распределения не перекрываются, в противном случае (такой случай реализуется для первичных ионов сравнительно малой энергии) такое отделение осуществить невозможно.

Наиболее простой состав вторичная ионная эмиссия должна иметь в идеальном случае, когда первичный ионный пучок падает на атомно-чистую поверхность твердого тела, не имеющего объемных загрязнений. В этом случае вторичными ионами будут ионы, составляющие решетку твердого тела. При наличии объемных загрязнений в твердом теле в состав вторичной ионной эмиссии будут входить ионы этих загрязнений. Наконец, наличие на поверхности твердого тела слоя адсорбированных газов приводит к появлению в составе вторичной ионной эмиссии ионов, связанных с молекулами адсорбированных газов. В случае протекания химических реакций между молекулами адсорбированных газов и частицами твердого тела или этих молекул друг с другом, в составе вторичной ионной эмиссии появляются ионы, связанные с продуктами этих реакций.

Связь состава вторичной ионной эмиссии с составом частиц, находящихся на его поверхности, дает основание надеяться, что с помощью этого явления можно будет найти новый подход к изучению таких поверхностных явлений, как адсорбция, катализ и коррозия. Первые работы по применению вторичной ионной эмиссии к изучению этих явлений дали обнадеживающие результаты. Значительный интерес представляет не только выяснение закономерностей вторичной ионной эмиссии с целью понимания механизма этого явления, но и изучение возможностей применения этого явления к изучению ряда поверхностных и объемных процессов, имеющих большое научное и практическое значение. Следует также указать на то, что явление вторичной ионной эмиссии играет некоторую роль в процессе развития пробоя вакуума в различных электровакуумных приборах. Загрязнение плазмы в термоядерных установках также частично происходит вследствие выбивания вторичных ионов из стенок камер, содержащих плазму. В соответствии с этим в статье излагаются результаты исследований, относящиеся только к явлению вторичной ионной эмиссии, и некоторые результаты по применению этого явления к изучению других процессов.

Систематическое изучение явления вторичной ионной эмиссии было начато Арнотом и его сотрудниками<sup>1-7</sup>. В послевоенное время исследование вторичной ионной эмиссии возобновилось и производилось главным образом в Советском Союзе и США.

В настоящей статье будут приведены результаты работ, произведенных в послевоенное время, поскольку, с одной стороны, работы Арнота и его сотрудников излагались в ряде монографий<sup>8,9</sup>, а, с другой стороны, в настоящее время сильно устарели. Будут рассмотрены основные характеристики явления — коэффициент выбивания, масс-спектральный состав и энергетическое распределение вторичных ионов, возможный механизм явления и его практические применения.

## II. КОЭФФИЦИЕНТЫ ВЫБИВАНИЯ ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ

Одной из величин, характеризующих явление вторичной ионной эмиссии, является коэффициент выбивания  $K_i$  вторичных ионов с определенным отношением заряда к массе. Эта величина определяется как отношение количества таких вторичных ионов  $N_i$  к потоку первичных

ионов  $N_0$ , падающих на мишень:

$$K_i = \frac{N_i}{N_0} . \quad (1)$$

Следует отметить, что величина  $K_i$  в случае вторичных ионов, выбитых из слоя адсорбированных газов и химических соединений на поверхности твердого тела, при определенных условиях может зависеть от величины  $N_0$  и, следовательно, уже не может характеризовать явление вторичной ионной эмиссии.

Из условия адсорбционного равновесия между слоем адсорбированных молекул и газом этих молекул, окружающих твердое тело, с учетом выбивания молекул первичным ионным пучком получается следующая формула для числа вторичных ионов:

$$N_i = \frac{ApN_0}{Bp + C + DN_0} , \quad (2)$$

где  $p$  — давление газа,  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$  — постоянные.

При малых значениях  $N_0$  имеет место неравенство  $DN_0 \ll Bp + C$  и  $N_i$  растет пропорционально  $N_0$ , т. е. величина  $K_i$  не зависит от  $N_0$ . Таким образом, величину  $K_i$  следует измерять при значениях  $N_0$ , не выходящих за пределы участка линейной зависимости  $N_i = f(N_0)$ . Как следует из формулы (2), величина  $K_i$  зависит от давления газа, и это обстоятельство нужно учитывать при сопоставлении данных измерений различных авторов.

Измерение абсолютного значения величины  $K_i$  сопряжено с большими трудностями, так как вторичные ионы определенной природы, с одной стороны, должны быть отделены от всех остальных вторичных ионов, а, с другой стороны, должны быть полностью собраны на некоторый коллектор. Ввиду указанной трудности вплоть до настоящего времени были сделаны только оценки величины коэффициентов выбивания некоторых вторичных ионов<sup>11, 12</sup>.

В случае бомбардировки холодной молибденовой мишени ионами  $Hg^+$  с энергией 600 эв коэффициент  $K_i^-$  для ионов  $O^-$ ,  $F^-$ ,  $C^-$ ,  $C_2H^-$ ,  $O_2^-$  и  $Cl^-$  оказался равным соответственно 3; 2,5; 0,4; 0,5; 0,2 и 2%. Были также определены коэффициенты  $K_i^+$  для ионов  $Ni^+$  и  $Ta^+$ , выбитых соответственно из никелевой и tantalовой мишени ионами  $Cs^+$ <sup>12</sup>. При энергии ионов  $Cs^+$ , равной 2700 эв, коэффициент  $K_i^+$  для ионов  $Ta^+$  при температуре мишени  $1760^\circ K$  оказался равным  $\sim 0,6\%$ . Для ионов  $Ni^+$  при той же энергии первичных ионов и температуре мишени  $1240^\circ K$  этот коэффициент был равен  $\sim 0,2\%$ .

Кроме коэффициента  $K_i$  можно ввести понятие интегрального коэффициента выбивания вторичных ионов, определяемого следующим образом:

$$K = \frac{\sum_i I_i}{I_0} , \quad (3)$$

где  $\sum_i I_i$  — суммарный ток всех вторичных ионов, выбитых с поверхности мишени,  $I_0$  — ток первичных ионов.

Знание величин интегральных коэффициентов выбивания вторичных ионов необходимо для создания теории таких явлений, как пробой вакуума и появление дополнительной ионной и электронной нагрузки в ускорительных трубках каскадных и электростатических ускорителей. С другой стороны, парциальный коэффициент выбивания  $K_i$  может быть вычислен путем умножения относительной интенсивности соответствующей

масс-линии в масс-спектре вторичной ионной эмиссии на величину интегрального коэффициента выбивания \*).

Измерение интегральных коэффициентов выбивания вторичных ионов также представляет собой трудную задачу. Трудность заключается в том, что выбивание вторичных ионов всегда сопровождается выбиванием вторичных электронов и отражением первичных ионов. Наложением на систему «мишень — коллектор» постоянного магнитного поля можно воспрепятствовать попаданию вторичных электронов на коллектор и таким

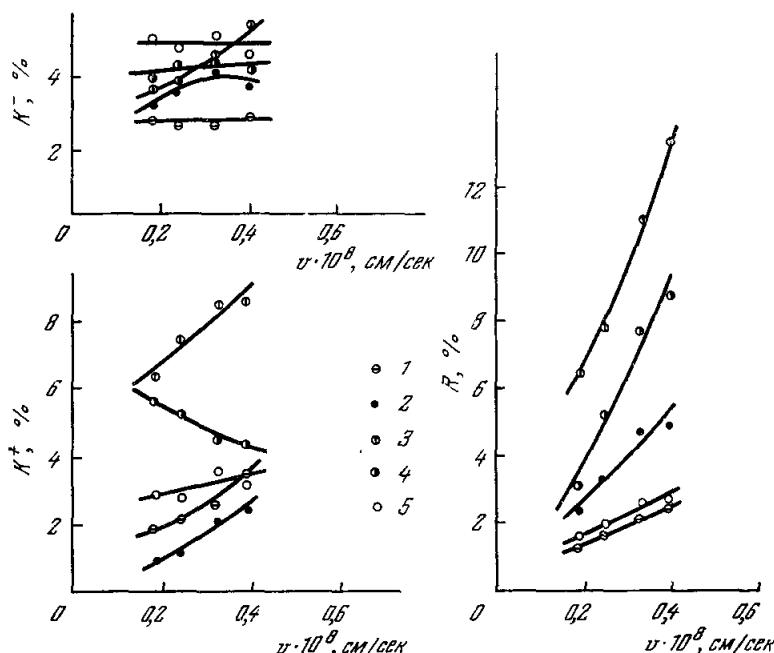


Рис. 1. Зависимости  $K^+$  ( $v$ ),  $K^-$  ( $v$ ) и  $R$  ( $v$ ) для различных металлов.

Первичные ионы:

1 — Mo; 2 — Fe; 3 — Ta; 4 — W; 5 — Cu.

образом измерить сумму  $K^- + R$  ( $K^-$  — интегральный коэффициент выбивания отрицательных ионов,  $R$  — коэффициент отражения первичных ионов). Некоторое представление о величине  $K^-$  в случае указанной измерительной системы можно получить при условии  $R \ll K^-$ . Это условие в какой-то мере было осуществлено в работе <sup>13</sup>, в которой измерялась величина  $K^- + R$  для протонов и дейтонов с энергией 200–1000 кэв, бомбардировавших мишени из меди, алюминия и нержавеющей стали. В указанном диапазоне энергии на коллектор шел отрицательный ток, т. е. имело место условие  $R < K^-$ . Величина  $K^- + R$  изменялась от  $\sim 10^{-3}$  при энергии протонов 200 кэв до  $10^{-4}$  при энергии 1000 кэв. Если энергия протонов уменьшается до десятков кэв, то начинает выполняться условие  $R > K^-$  (на коллектор идет положительный ток) и нельзя получить никакого представления о величине  $K^-$  <sup>14</sup>.

В случае наложения на коллектор отрицательного потенциала по отношению к мишени можно измерить величину  $K^+ + R$  ( $K^+$  — интегральный коэффициент выбивания вторичных положительных ионов).

\* ) Определение величины  $K_i$  указанным образом справедливо только в том случае, когда угловые распределения всех вторичных ионов одинаковы.

Такие измерения были проведены в работе<sup>15</sup>. Однако поскольку об относительной величине коэффициентов  $K^+$  и  $R$  в этой работе ничего не было известно, то никаких определенных сведений о величине  $K^+$  также получить не удалось. То же самое можно сказать и о результатах работы<sup>16</sup>, в которой также измерялась величина  $K^+ + R$  для ионов благородных газов с энергией от 100 до 30 000 эв, бомбардировавших мишень из графита, меди и золота.

В работе<sup>17</sup> был предложен и применен метод измерения величин  $K^+$  и  $K^-$ , позволявший измерять эти величины при наличии вторичной электронной эмиссии и отражении первичных ионов. Этим методом были измерены коэффициенты  $K^-$ ,  $K^+$  и  $R$  для мишени из Mo при бомбардировке ионами  $H^+$ ,  $He^+$ ,  $Ne^+$ ,  $Ar^+$ ,  $Kr^+$  и  $O^+$  с энергией от 10 до 40 кэв и для мишеней из Ta, W, Cu, Fe при бомбардировке ионами  $H^+$ ,  $Ne^+$  и  $Ar^+$  с энергиями в том же интервале.

На рис. 1 приведены кривые  $K^-(v)$ ,  $K^+(v)$  и  $R(v)$  ( $v$  — скорость иона) для всех металлов, исследованных в работе<sup>17</sup>.

Некоторые сведения о величине коэффициента  $K^-$  в случае бомбардировки ионами  $Li^+$  и  $K^+$  ряда щелочно-галоидных кристаллов содержатся в работах<sup>18, 19</sup>. Выбивание вторичных ионов с поверхности кристалла производилось одиночными импульсами первичного тока продолжительностью в несколько мксек. Бомбардировка кристалла в режиме одиночных импульсов, с одной стороны, препятствовала заряжению его поверхности, и, с другой стороны, позволяла отделить вторичные отрицательные ионы от электронов по времени их пролета от мишени до коллектора. По величине времени пролета можно было оценить массу отрицательного иона. Из кристаллов NaCl и KCl выбивались ионы  $Cl^-$ , из KBr ионы  $Br^-$  и из NaF ионы  $F^-$ . Коэффициенты выбивания этих ионов при энергии первичных ионов  $K^+$  порядка 1 кэв составляли 7÷10%.

### III. МАСС-СПЕКТР ВТОРИЧНОЙ ИОННОЙ ЭМИССИИ

Масс-спектрометрические исследования состава вторичной ионной эмиссии производились в работах<sup>1-6, 11, 13, 16, 20-32</sup>. Эти исследования показали, что состав вторичных положительных и отрицательных ионов зависит от следующих факторов:

- 1) природы мишени,
- 2) природы, энергии и плотности тока первичного ионного пучка,
- 3) температуры мишени,
- 4) состава и давления газа, окружающего мишень.

Хотя условия эксперимента в рассмотренных ниже работах не могли обеспечить одинаковости указанных выше факторов, и поэтому результаты различных авторов в ряде случаев не согласуются, все же из этих результатов можно извлечь некоторые общие выводы.

Прежде всего можно утверждать, что в составе вторичной положительной и отрицательной ионной эмиссии присутствуют:

- 1) ионы вещества самой мишени \*). Происхождение этих ионов может быть различным. Они могут выбиваться как из самого вещества мишени, так и из химических соединений на ее поверхности,
- 2) ионы объемных загрязнений в веществе мишени,
- 3) ионы той же природы, что и ионы первичного пучка,
- 4) ионы молекул или их осколков, находящихся на поверхности мишени химических соединений,

\*) Отрицательные ионы вещества мишени, естественно, могут наблюдаться только в том случае, когда они стабильны или, будучи метастабильными, обладают временем жизни большим, чем время их пролета в масс-спектрометре.

Таблица I

Масса	Нейтральные частицы		Положительные ионы		Отрицательные ионы	
	Вид	Интенсивн.	Вид	Интенсивн.	Вид	Интенсивн.
1					H <sup>-</sup>	W
15			CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	W	O <sup>-</sup>	S
16					OH <sup>-</sup>	S
17					F <sup>-</sup>	M
18	H <sub>2</sub> O	S	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>			
19						
23			Na <sup>+</sup>	VS		
24			Mg <sup>+</sup>	S	C <sub>2</sub> <sup>-</sup>	M
25			Mg <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	S	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>-</sup>	M
26	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	M	Mg <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	S	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>-</sup>	S
27			Al <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	M	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	W
28	CO	S	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	W		
29			C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	M		
32			S <sup>+</sup>	W	S <sup>-</sup>	M
33					SH <sup>-</sup>	M
34					SH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	M
35					Cl <sup>-</sup>	S
37					Cl <sup>-</sup>	S
39			K <sup>+</sup>	VS		
40			Ca <sup>+</sup>	M		
41			K <sup>+</sup>	S		
42			C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	M		
43			C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	M		
44	CO <sub>2</sub>	M	CO <sub>2</sub> <sup>+(?)</sup>	M	(?)	W
45					C <sub>4</sub> <sup>-</sup>	W
48					C <sub>4</sub> H <sup>-</sup>	W
49						
50	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	W				
51	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub>	W				
52	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	W	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	W		
54			Fe <sup>+</sup>	W		
56			Fe <sup>+</sup>	W	(?)	W
57			C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>	W	(?)	M
58			C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> <sup>+</sup>	W	(?)	W
59					(?)	M
60					(?)	W
62—68			Xe <sup>++</sup>	S		
70			(?)	W		
75			As <sup>+</sup>	W	(?)	M
76					(?)	M
77					(?)	W
78			C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	W	(?)	W
80			(?)	W		
82			(?)	W		
92			C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	W	(?)	W
98					(?)	VW
107			Ag <sup>+</sup>	S		
108			Ag <sup>+</sup>	S	AgH <sup>-</sup> (?)	M
109						
110			Ag <sup>+</sup>	S	AgH <sup>-</sup> (?)	M
124—136			Xe <sup>+</sup>	VS		
160						
185						
198—204			W <sup>+</sup> или Ta <sup>+</sup>	M		
214—218			Hg <sup>+</sup>	S		
230—234			Ag <sub>2</sub> <sup>+</sup>	S		
246—250			Ag <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	W	Ag <sub>2</sub> <sup>-</sup>	S
321—327			Ag <sub>3</sub> <sup>+</sup>	W	Ag <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	W
					Ag <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	

Условные обозначения величины интенсивности:

VS — очень сильная, W — слабая,

S — сильная,

VW — очень слабая.

M — средняя,

5) ионы молекул или их осколков, адсорбированных на поверхности мишени.

В качестве примера, подтверждающего этот вывод о составе вторичной ионной эмиссии, можно привести данные масс-спектрометрического анализа частиц, выбитых с поверхности Ag ударом ионов  $Xe^+$  с энергией 400 эв, полученные в работе<sup>20</sup> (см. табл. I).

В этой работе был произведен масс-спектрометрический анализ не только частиц, выбитых из мишени в заряженном состоянии, но и в нейтральном состоянии. Для проведения анализа выбитых из мишени нейтральных частиц они ионизовались электронным пучком. Давление остаточного газа в камере мишени было  $10^{-7}$  мм рт. ст. При впуске благородного газа в ионный источник установки давление в камере мишени увеличивалось до  $10^{-4}$  мм рт. ст.

Как видно из табл. I, в масс-спектре мишени из Ag находятся вторичные ионы перечисленных выше пяти групп.

Исследование масс-спектра вторичных ионов мишеней из  $Al^{16}$ ,  $Fe^{16}$ , <sup>31</sup>  
 $Cu^{13}$ , <sup>16</sup>, <sup>24</sup>,  $Ge^{20}$ ,  $Mo^{21}$ , <sup>23</sup>,  $Nb^{32}$ ,  $Ta^{16}$ , <sup>21</sup>, <sup>27</sup>,  $W^{16}$  и  $Pt^{16}$ , <sup>22</sup>, <sup>29</sup>, <sup>30</sup> показало, что масс-спектр этих мишеней состоит из тех же групп ионов, что и масс-спектр Ag. Однако относительное количество и род ионов, входящих в состав этих групп, изменяются с изменением природы мишени. Эти изменения связаны как с изменением природы самой мишени, так и с изменением состава пленки адсорбированных газов и химических соединений на ее поверхности. При одном и том же составе остаточного газа состав этой пленки изменяется с природой мишени вследствие изменения скорости адсорбции компонентов остаточного газа на поверхность мишени и изменения характера химического взаимодействия остаточных газов с материалом мишени.

В работе<sup>23</sup> были изучены зависимости количества выбитых вторичных ионов от скорости и природы первичных ионов. На рис. 2 представлены кривые  $K_i(v)$ <sup>\*)</sup> для некоторых вторичных ионов, выбитых из молибденовой мишени.

Интересной особенностью кривых  $K_i(v)$  в области скоростей  $v > v_{\max}$  является постепенное уменьшение производной кривой с увеличением скорости. Создается впечатление, что при  $v \gg v_{\max}$  количество выбитых ионов перестает зависеть от скорости первичного иона и стремится к постоянному значению. Такая независимость величины  $K_i$  от скорости действительно наблюдается для пары  $H^- - H^+$  (см. рис. 2, a) в области скоростей  $\sim 2 \cdot 10^8$  см/сек. Аналогичное обстоятельство имеет место также при выбивании отрицательных ионов окислов молибдена ионами  $Ag^+$ .

Ход кривых  $K_i(E)$  в области  $E > E_{\max}$  ( $E_{\max}$  — энергия, соответствующая максимуму на кривой  $K_i(E)$ ) довольно хорошо соответствует формуле  $K_i \sim \frac{\ln E}{E}$ , выведенной в работе<sup>33</sup> для коэффициента распыления металлов ионами больших энергий.

В области  $E < E_{\max}$  ход кривых  $K_i(E)$  был исследован в работах<sup>11, 21</sup>. Было установлено, что существует пороговая энергия первичных ионов. Первичные ионы с энергией ниже пороговой уже не выбивают из мишени вторичных ионов. В этом отношении также проявляется аналогия между явлением вторичной ионной эмиссии и явлением распыления металлов ионным ударом, для которого характерно наличие пороговой энергии. Величина пороговой энергии может быть охарактеризована следующими числами, взятыми из работы<sup>21</sup>. Для пары вторичный ион —

<sup>\*)</sup> Величина  $K_i$  в данном случае представляет отношение тока вторичных ионов на коллектор масс-спектрометра к току первичных ионов на мишень.

первичный ион  $\text{Mo}^+$  —  $\text{Ar}^+$  (мишень из Mo) она равна 80 эв, а для пары  $\text{Ta}^+ - \text{Ar}^+$  — 60 эв.

Наблюдавшиеся аналогии, конечно, не дают основания утверждать, что катодное распыление и вторичная эмиссия ионов материала мишени представляют два аспекта одного и того же явления. Для обоснования подобного утверждения необходимы дальнейшие исследования обоих явлений в условиях атомно-чистой поверхности мишени (см. ниже).

Состав масс-спектра вторичных ионов зависит от плотности тока первичного пучка. При больших плотностях тока происходит очистка поверхности мишени от молекул адсорбированных газов и поверхностных

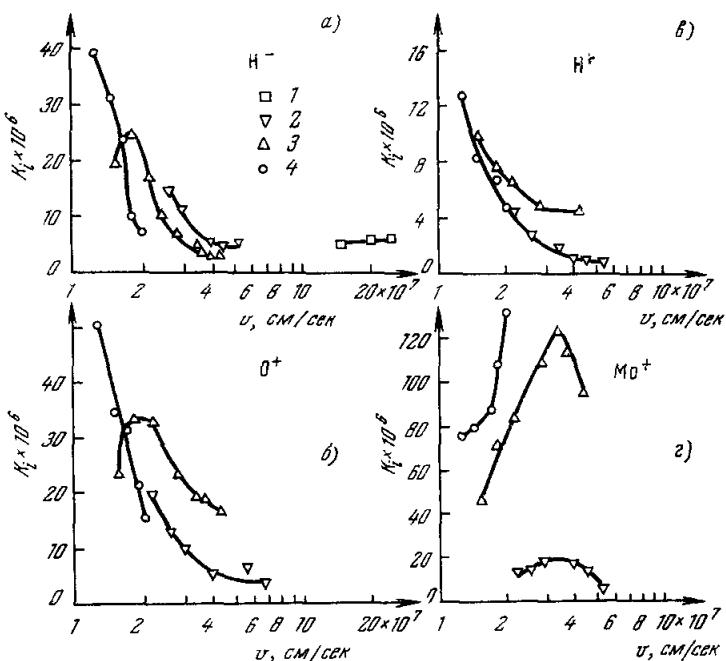


Рис. 2. Зависимости  $K_i(v)$  для вторичных ионов  $\text{H}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}^+$  и  $\text{Mo}^+$ .  
Первичные ионы: 1 —  $\text{H}^+$ ; 2 —  $\text{Ne}^+$ ; 3 —  $\text{Ar}^+$ ; 4 —  $\text{Kr}^+$ .

соединений, и группы вторичных ионов, связанных с этими молекулами. должны исчезать из масс-спектра. Такое явление наблюдалось в работе<sup>26</sup> при бомбардировке различных мишеней пучком ионов с энергией 10 кэв и плотностью тока  $20 \frac{\text{мкА}}{\text{мм}^2}$ . При указанной плотности тока в масс-спектре мишеней из Mg и Ti наблюдались только вторичные ионы вещества самой мишени, а именно  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Mg}_2^+$  и  $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Ti}_2^+$  соответственно.

В связи с результатами работы<sup>23</sup> необходимо сделать следующее замечание. Как следует из формулы (2), с увеличением числа бомбардирующих первичных ионов  $N_0$  число вторичных ионов  $N_i$  стремится к постоянному значению. Этот вывод верен при условии независимости скорости адсорбции или скорости реакции образования поверхностных химических соединений от величины  $N_0$ . Если на кривой зависимости  $N_i = f(N_0)$ , начиная с некоторого значения  $N_0$ , наблюдается уменьшение величины  $N_i$ , то это означает, что скорость указанных выше процессов уменьшается с увеличением величины  $N_0$ . При дальнейшем увеличении  $N_0$  может быть достигнуто такое состояние поверхности мишени, когда

$N_i$  уменьшится до необнаружимых в эксперименте значений, т. е. некоторые ионы исчезнут в масс-спектре вторичной ионной эмиссии. Таких значений плотности тока первичного пучка достиг автор работы<sup>26</sup> в случае мишней из Mg и Ti.

Температура мишени оказывает существенное влияние на масс-спектр вторичных ионов. Интенсивность  $I$  пучков вторичных ионов, связанных с наличием на поверхности мишени адсорбированных молекул, как правило, монотонно убывает с увеличением температуры мишени. При некоторой температуре, зависящей от рода вторичного иона, величина интенсивности пучка делается настолько малой, что уже не может быть измерена аппаратурой, детектирующей вторичные ионы. Такой ход кривых  $I(T)$  для вторичных ионов, связанных с адсорбированными молекулами, очевидно, обусловлен увеличением скорости десорбции этих молекул при повышении температуры мишени. Однако в некоторых случаях уменьшение эмиссии рассматриваемых вторичных ионов с повышением температуры мишени происходит немонотонным образом. Один из таких случаев проиллюстрирован на рис. 3, взятом из работы<sup>30</sup>. На этом рисунке приведены кривые  $I(T)$  для ионов  $C_2^-$ ,  $C_2H^-$  и  $C_2H_2^-$ , выбитых с поверхности Pt. Как видно из рис. 3, наблюдается монотонное уменьшение интенсивности пучков  $C_2H^-$  и  $C_2H_2^-$  с повышением температуры Pt. Это уменьшение интенсивности обусловлено уменьшением покрытия поверхности Pt молекулами, из которых выбиваются ионы  $C_2H^-$  и  $C_2H_2^-$ , вследствие их десорбции или термического разложения. Немонотонный ход кривой  $I(T)$  для ионов  $C_2^-$  можно объяснить, если иметь в виду возможность образования на поверхности Pt свободного углерода в результате крекинга адсорбированных молекул углеводородов, входящих в состав остаточного газа.

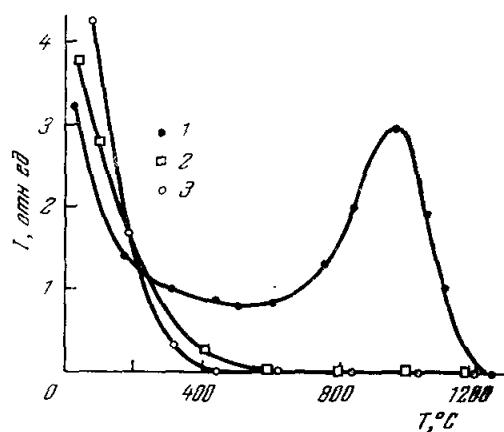


Рис. 3. Зависимости интенсивности линий вторичных ионов  $C_2^-$  (1),  $C_2H^-$  (2) и  $C_2H_2^-$  (3) от температуры платины, находящейся в атмосфере остаточного газа.

Ход кривой  $I(T)$  для ионов  $C_2^-$  можно понять, если учесть, что ионы  $C_2^-$  могут выбываться как из молекул адсорбированных углеводородов, так и из свободного углерода. Начальный спад кривой  $I(T)$  для ионов  $C_2^-$  связан с десорбцией молекул углеводородов с поверхности Pt. Примерно с  $200^\circ\text{C}$  начинает также идти крекинг углеводородов с отложением на поверхности Pt свободного углерода. Из него также выбиваются ионы  $C_2^-$ , поэтому в интервале температур  $200 - 600^\circ\text{C}$  ход кривой  $I(T)$  определяется выбиванием ионов  $C_2^-$  как из молекул углеводородов, так и из свободного углерода. Выше  $600^\circ\text{C}$ , когда, судя по кривым  $I(T)$  для ионов  $C_2H^-$  и  $C_2H_2^-$ , покрытие поверхности Pt адсорбированными молекулами углеводородов делается очень малым, выбивание ионов  $C_2^-$  происходит в основном из свободного углерода. Образование свободного углерода на поверхности накаленной Pt было подтверждено опытами со впуском в камеру мишени кислорода<sup>30</sup>.

Исчезновение или существенное ослабление эмиссии вторичных ионов, связанных с покрытием поверхности мишени молекулами адсорбирован-

ных газов при повышении ее температуры, наблюдалось также в работах 23, 28, 32, 34.

Интенсивность пучков вторичных ионов, выбитых из находящихся на поверхности мишени молекул химических соединений атомов металла с частицами остаточного газа, также зависит от температуры. Характер зависимостей  $K_i(T)$  и  $I(T)$  для этих ионов виден из рис. 4 и 5, на которых приведены соответствующие кривые для иона  $\text{Mo}^+$ , отрицательных ионов

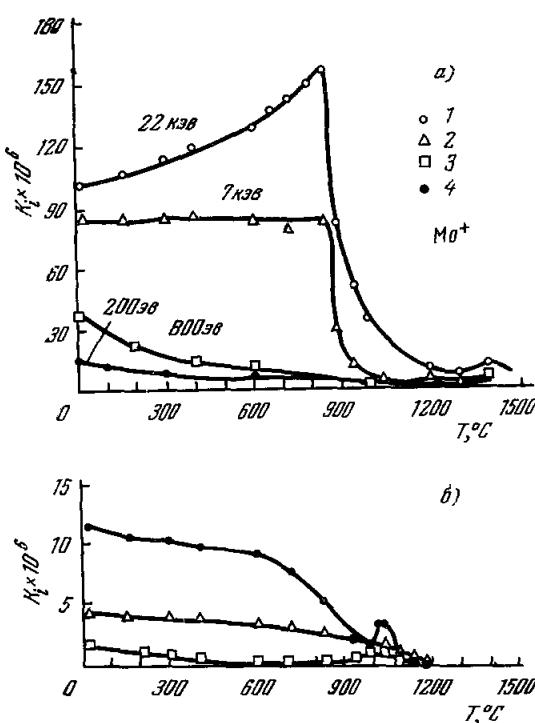


Рис. 4. Мишень из Mo, первичные ионы  $\text{Ar}^+$ .  
а) Кривые  $K_i(T)$  для ионов  $\text{Mo}^+$ ; 1, 2—данные работы 23;  
3, 4—данные работы 21; б) Кривые  $K_i(T)$  для ионов окислов молибдена:  $\triangle$ — $\text{MoO}_3$ ,  $\square$ — $\text{Mo}_2\text{O}_5$ ,  $\bullet$ — $\text{MoO}_4^-$ .

личный ход кривых для ионов  $\text{NbO}^+$  и  $\text{Nb}^+$  и ионы  $\text{Nb}^+$  главным образом выбиваются из окисла  $\text{NbO}$ . К выводу о том, что ионы  $\text{Ta}^+$  выбиваются не из решетки самого металла, а из нитрида, находящегося на его поверхности, пришел автор работы 21 на основании одинакового хода кривых для ионов  $\text{Ta}^+$  и  $\text{TaN}^+$ . Следует отметить, что после очистки поверхности мишени от химических соединений интенсивность пучка ионов металла, выбитых из его решетки, уже не зависит от температуры.

Влияние температуры на эмиссию вторичных ионов, связанных с покрытием поверхности мишени молекулами химических соединений, исследовалось также в работах 27, 28, 31.

Поскольку газовая среда, окружающая мишень, находится в динамическом равновесии с пленкой адсорбированных молекул, находящейся на поверхности мишени, ее состав и давление должны оказывать существенное влияние на масс-спектр вторичной ионной эмиссии. Такое влияние было впервые обнаружено в работе 23 при изучении воздействия паров  $\text{D}_2\text{O}$  на поверхность молибдена.

окислов Mo и положительных ионов окислов Nb, взятые из работ 21, 23, 32.

Ход кривых на рис. 4 и 5 обусловлен как термическим разложением окислов на поверхности мишени с переходом одних форм окислов в другие, так и их испарением в газовую фазу. Последний процесс отчетливо наблюдался у Nb, для которого было установлено путем ионизации электронами газовой фазы, что при температурах выше  $1500^\circ\text{C}$  идет испарение окисла  $\text{NbO}$  в газовую фазу 32.

Рассматривая кривые на рис. 4 и 5, легко можно установить, что ионы самого металла в основном выбиваются из окислов, находящихся на его поверхности. Действительно, когда при температуре выше  $1200^\circ\text{C}$  покрытие поверхности Mo окислами делается очень малым (исчезает эмиссия ионов  $\text{Mo}_2\text{O}_3^-$ ,  $\text{MoO}_3^-$  и  $\text{MoO}_2^-$ ), то и эмиссия ионов  $\text{Mo}^+$  уменьшается во много раз (см. рис. 4). Анало-

гично позволяет утверждать, что окисла  $\text{NbO}$ . К выводу о том,

Мишень из Mo была нагрета до температуры 1500° С в остаточном газе. Затем в камеру мишени были впущены пары D<sub>2</sub>O до давления 10<sup>-4</sup> мм рт. ст. В атмосфере паров D<sub>2</sub>O мишень остывала до комнатной

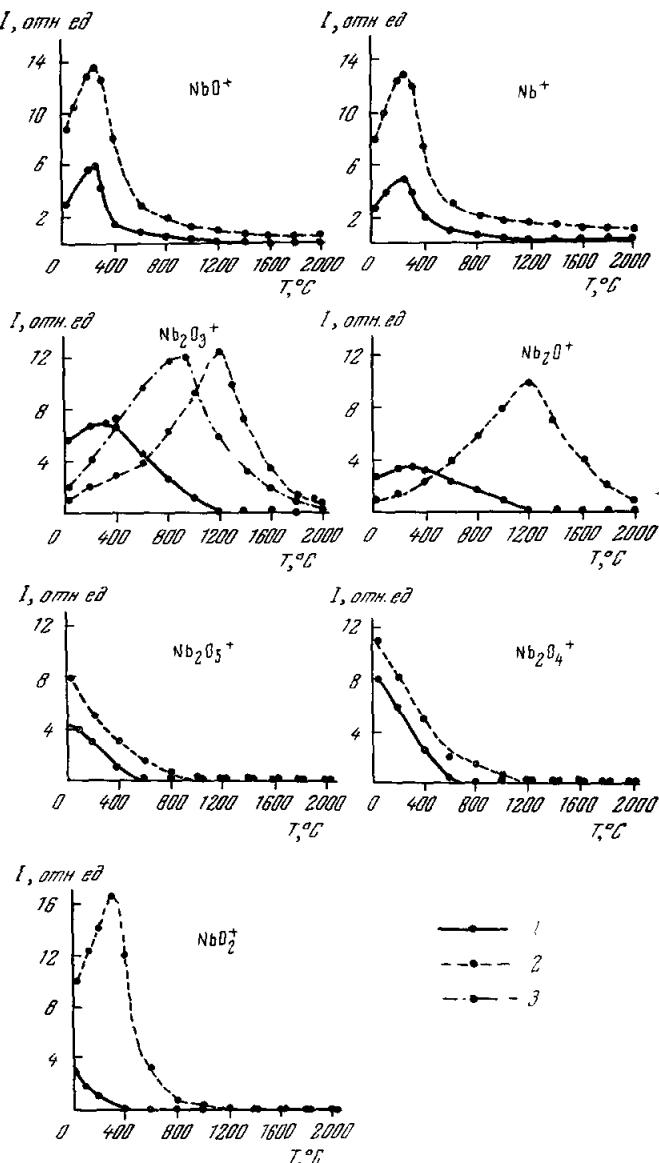


Рис. 5. Зависимости  $I(T)$  для вторичных ионов  $\text{Nb}^+$ ,  $\text{NbO}^+$ ,  $\text{NbO}_2^+$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_3^+$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_4^+$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5^+$ .

1 — ниобиевая полоска в атмосфере остаточного газа; 2 — ниобиевая полоска в атмосфере кислорода ( $p = 5 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст.); 3 — ниобиевая полоска в атмосфере кислорода ( $p = 3 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст.).

температуры и при этой температуре был исследован масс-спектр вторичной ионной эмиссии. На рис. 6 приведен спектр отрицательных ионов мишени из Mo в атмосфере остаточного газа и паров D<sub>2</sub>O. Как видно из рис. 6, воздействие паров D<sub>2</sub>O на мишень приводит к появлению в масс-спектре ионов OD<sup>-</sup> и D<sup>-</sup>. В спектре положительных ионов появляются

ионы  $D^+$ . Таким образом, можно утверждать, что адсорбция на поверхности мишени паров  $D_2O$  приводит к появлению в масс-спектре ионов  $OD^-$ ,

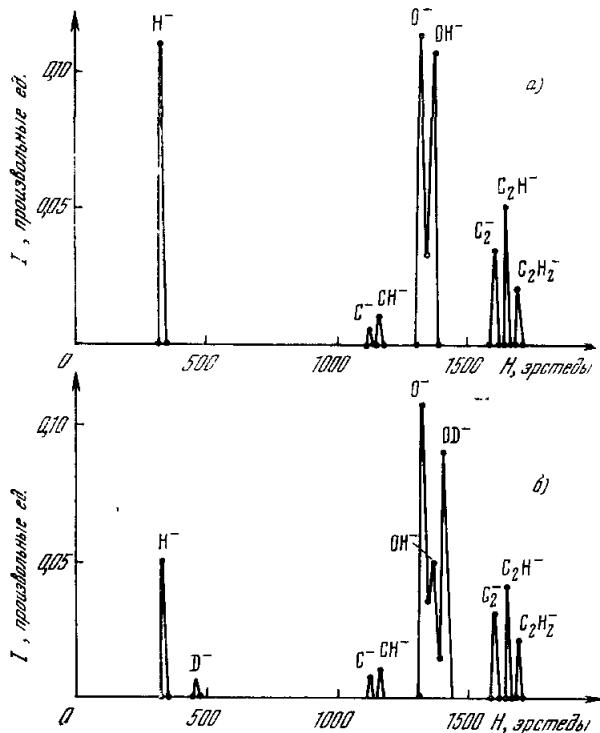


Рис. 6. Масс-спектр отрицательных ионов с мишени из Mo в атмосфере остаточного газа (a) и в атмосфере паров  $D_2O$  (b).

$D^-$  и  $D^+$ . Отсюда следует вывод, что ионы  $H^-$ ,  $H^+$  и  $OH^-$  возникают от наличия на поверхности мишени молекул  $H_2O$ . В отношении ионов  $H^-$  и  $H^+$  можно утверждать, что они возникают не только от молекул  $H_2O$ , но и еще от какой-то водородсодержащей молекулы. Этот вывод следует из сопоставления высот пиков  $H^-$  и  $OH^-$  на рис. 6, a и пиков  $D^-$  и  $OD^-$  на рис. 6, b.

Давление газа в атмосфере мишени оказывает влияние на интенсивность пучка вторичных ионов. Для ионов  $Na_2O^+$  кривая  $I(p_{O_2})$  имеет вид, изображенный на рис. 7. Кривая  $I(p_{O_2})$  для вторичных ионов  $Na_2O^+$  выбитых из платиновой мишени, находящейся в атмосфере кислорода.

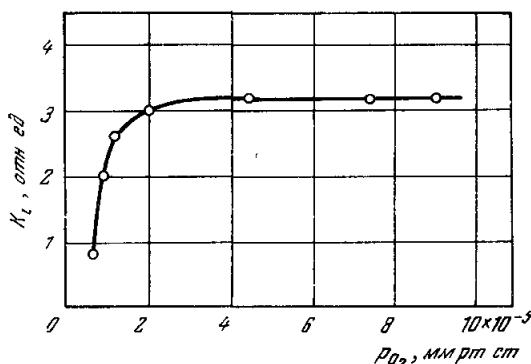


Рис. 7. Кривая  $I(p_{O_2})$  для вторичных ионов  $Na_2O^+$ , выбитых из платиновой мишени, находящейся в атмосфере кислорода.

Зависимость интенсивности пучка вторичных ионов от давления газа в атмосфере мишени, приведенная на рис. 7, Ход кривой  $K_i(p)$  соответствует формуле (2).

Опыт, аналогичный описанному, с адсорбцией паров  $D_2O$  на поверхность Be, давший такие же результаты, был осуществлен в работе <sup>34</sup>.

Типичная кривая, иллюстрирующая влияние давления газа на интенсивность пучка вторичных ионов, связанных с воздействием его на мишень, приведена на рис. 7. Ход кривой  $K_i(p)$  соответствует формуле (2).

Глубокое влияние на характер масс-спектра вторичных ионов таких факторов, как температура мишени и природа окружающего ее газа, делает возможным применение явления вторичной ионной эмиссии к изучению различных поверхностных процессов (адсорбция, катализ, газовая коррозия), возникающих при взаимодействии газов с поверхностями твердых тел (см. ниже).

#### IV. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ ПО ЭНЕРГИЯМ

С точки зрения выяснения механизма явления вторичной ионной эмиссии важно знать распределение вторичных ионов по начальным энергиям. Знание этого распределения имеет и практическое значение, так как степень моноинициальности вторичных ионов определяет разрешающую способность ионного микроскопа, основанного на вторичной ионной эмиссии (см. ниже). Ниже излагаются накопленные до сих пор сведения о начальных энергиях вторичных ионов, полученные в работах<sup>20-22, 36-41</sup>.

Прежде всего следует отметить, что ввиду различного происхождения вторичных ионов, входящих в рассмотренные в главе III группы, ценную информацию можно извлечь только из энергетических распределений, полученных для однородного по составу пучка вторичных ионов. Поэтому во всех работах, посвященных энергетическим распределениям вторичных ионов, кроме работы<sup>39</sup>, эти распределения изучались для однородных по составу вторичных ионов, выделенных магнитным анализатором.

Исследование распределения вторичных ионов по энергиям производилось различным образом: методом задерживающего поля<sup>20, 22, 35, 40, 41</sup>, путем изучения профиля кривой зависимости тока вторичных ионов на коллектор масс-спектрометра от напряженности магнитного поля анализирующего электромагнита<sup>21, 37</sup>, по разрешающей способности ионного микроскопа, создающего изображение с помощью вторичных ионов<sup>36</sup>, и наконец, с помощью цилиндрического электростатического анализатора<sup>38, 39</sup>.

Кривая энергетического распределения вторичных ионов  $\text{Mo}^+$  приведена на рис. 8. Полуширина энергетического распределения ионов

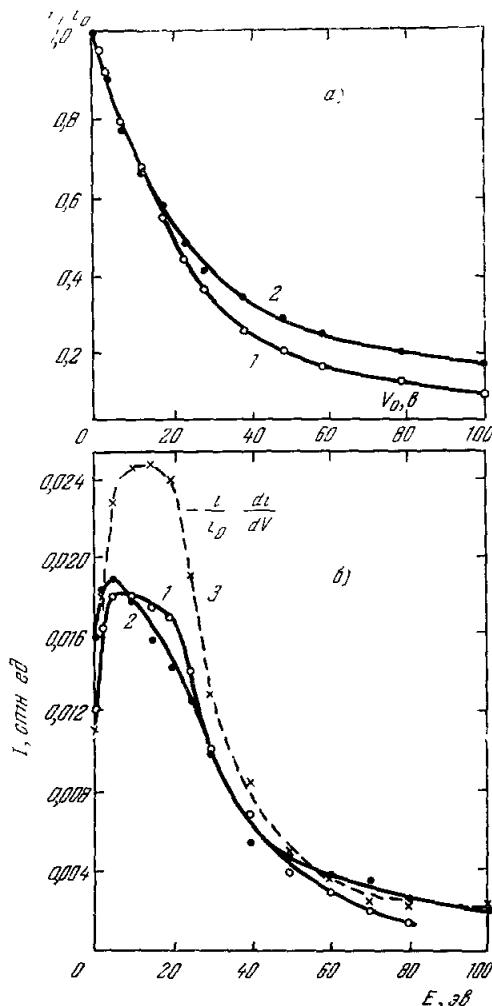


Рис. 8. Кривые задержки (а) и энергетические спектры (б) распыленных ионов  $\text{Mo}^+$  ( $T = 1800^\circ\text{K}$ ): кривая 1 —  $U = 900 \text{ eV}$ ; кривая 2 —  $U = 2150 \text{ eV}$ ; кривая 3 —  $U = 900 \text{ eV}$  (не учтена поправка на пропускную способность масс-спектрометра).

$\text{Mo}^+$  \*) оказалась равной 30—35 эв. Энергетическое распределение простирается до энергий выше 100 эв. Исследование энергетических распределений вторичных ионов, выбитых из бериллиевой мишени, было произведено в работе <sup>38</sup>. Одна из таких кривых для ионов  $\text{K}^+$ , выбитых ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 1000 эв, приведена на рис. 9.

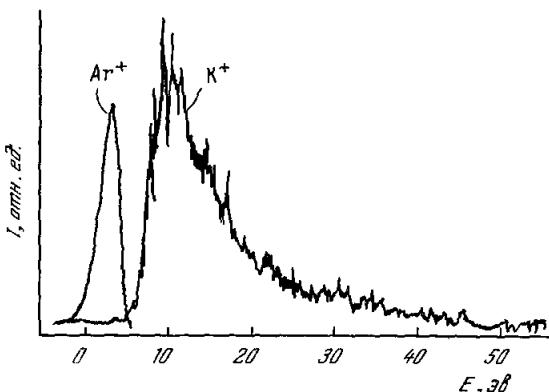


Рис. 9. Энергетические распределения вторичных ионов  $\text{K}^+$ , выбитых из  $\text{Be}$  ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 1000 эв.

Кривая снята при энергетическом разрешении электростатического анализатора, равном 0,8 эв. На этом же рисунке приведена кривая распределения по энергиям ионов  $\text{Ar}^+$ , возникших в аргоне, который проник в камеру мишени из ионного источника. Как предполагает автор, ионы  $\text{Ar}^+$  образовались благодаря перезарядке первичных ионов в аргоне. Как видно из рис. 9, энергетические распределения ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Ar}^+$  существенно отличаются друг от друга как величиной полуширины распределения, так и величиной максимальной и наивероятнейшей энергии. Ионы  $\text{K}^+$  наблюдаются даже с энергией выше 30 эв, в то время как ионы  $\text{Ar}^+$  с энергией, большей 5 эв, отсутствуют.

Существенное различие энергетических распределений вторичных ионов основного металла (ионы  $\text{Be}^+$ ) и ионов примеси (ионы  $\text{K}^+$ ) наблюдалось в работах <sup>40, 41</sup>. В этих работах исследовались энергетические распределения различных вторичных ионов, выбитых из  $\text{Al}$ ,  $\text{Mg}$  и дюралюминия ионами  $\text{Hg}^+$  с энергией от 200 до 2000 эв. На рис. 10 и 11 приведены энергетические распределения ряда вторичных ионов, выбитых ионами  $\text{Hg}^+$  с энергией 1800 эв из дюралюминия. Как видно из этих рисунков, энергетическое распределение ионов  $\text{Al}^+$  имеет большую полуширину и простирается дальше в сторону больших энергий, чем в случае ионов примесей (ионы  $\text{K}^+$  и  $\text{Ni}^+$ ), ионов химических соединений (ионы  $\text{AlOH}^+$ ) или ионов, связанных с адсорбированными молекулами (ионы  $\text{H}_2\text{O}^+$ ). То же имеет место для ионов  $\text{Al}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , выбитых из  $\text{Al}$  (99,99%).

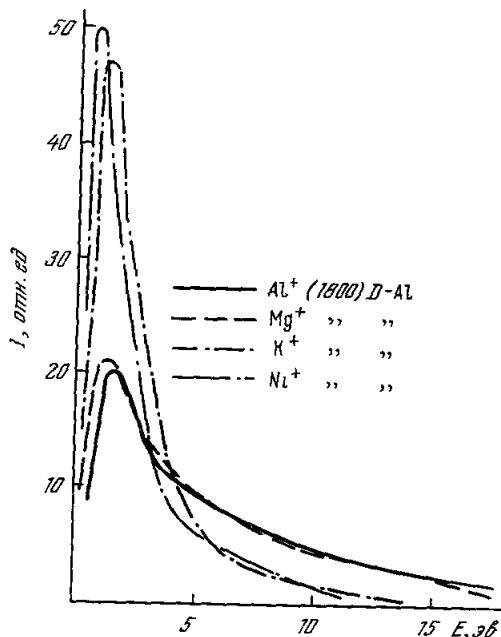


Рис. 10. Энергетические распределения вторичных ионов  $\text{Al}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Ni}^+$ , выбитых из дюралюминия ионами  $\text{Hg}^+$  с энергией 1800 эв.

\*) Полуширина кривой энергетического распределения определяется как энергетическая ширина этой кривой на высоте, равной половине максимальной интенсивности.

В работе <sup>41</sup> было установлено влияние энергии первичных ионов на характер энергетического распределения вторичных ионов. С увеличением энергии первичных ионов наибольшей энергией ионов  $\text{Al}^+$ , выбитых из Al (99,99 %), смещается в сторону больших энергий, и полуширина кривой энергетического распределения с 6 эв при энергии ионов  $\text{Hg}^+$ , равной 200 эв, растет до 13,5 эв.

Ионизуя электронным пучком выбитые из мишени атомы, можно исследовать распределение распыленных атомов по энергиям. Такое исследование было проделано в работе <sup>41</sup> для атомов Al. Оказалось, что энергетические распределения атомов Al и ионов  $\text{Al}^+$ , выбитых из алюминиевой мишени, не существенно отличаются друг от друга.

Ввиду немногочисленности работ, посвященных изучению энергетических распределений вторичных ионов, рано еще делать какие-либо общие выводы относительно влияния различных факторов (энергия и род первичных ионов, природа и температура мишени, род вторичных ионов и т. д.) на характер распределения. Полученные результаты, однако, дают возможность высказать некоторые суждения о возможном механизме явления вторичной ионной эмиссии, о чём речь будет в следующем разделе этой статьи.

#### V. О МЕХАНИЗМЕ ВТОРИЧНОЙ ИОННОЙ ЭМИССИИ

Разработка теории вторичной ионной эмиссии должна опираться на определенные представления о механизме этого явления. Наличие таких представлений даст возможность правильно трактовать результаты работ, в которых это явление применяется к изучению различных процессов на поверхности твердых тел, граничащих с разреженным газом (см. ниже). Возникает вопрос, достаточно ли данных, изложенных в предыдущих разделах этой статьи, для определенного суждения о механизме вторичной ионной эмиссии, или необходимы дальнейшие исследования, направленные на то, чтобы этот механизм выяснить? При рассмотрении этого вопроса, на наш взгляд, имеют существенное значение общие соображения, высказанные ниже.

Для того чтобы сформулировать определенное суждение о механизме вторичной ионной эмиссии, необходимо дать ответ на два главных вопроса:

1) в результате каких процессов, сопровождающих соударение первичного иона с поверхностью твердого тела, вторичный ион приобретает энергию и импульс, с которыми он выходит из поверхности твердого тела в окружающий его разреженный газ;

2) какие процессы определяют заряд вылетевшего иона.

С самого начала следует заметить, что механизм эмиссии различных вторичных ионов может быть неодинаковым. Это замечание связано с тем,

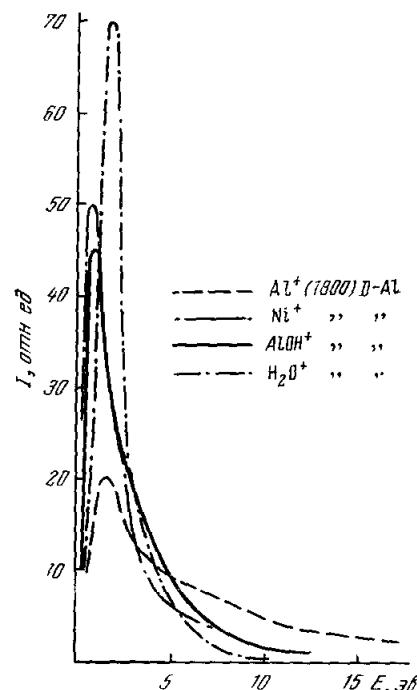


Рис. 11. Энергетические распределения вторичных ионов  $\text{Al}^+$ ,  $\text{Ni}^+$ ,  $\text{AlOH}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ , выбитых из дюралиюминия пушками  $\text{Hg}^+$  с энергией 1800 эв.

что, как отмечалось выше, вторичные ионы выбиваются как из кристаллической решетки мишени или входящих в нее объемных загрязнений, так и из находящихся на поверхности мишени химических соединений или адсорбированных газов. Отсюда следует, что даже вторичные ионы одинаковой природы могут иметь различный механизм эмиссии в зависимости от того, выбиваются ли они из кристаллической решетки мишени или из химических соединений, находящихся на поверхности.

При рассмотрении вопроса о механизме вторичной ионной эмиссии можно сопоставить это явление с более простым и в какой-то мере родственным ему явлением катодного распыления. Такое сопоставление может окаться полезным, поскольку закономерности явления катодного распыления изучены довольно хорошо и существуют попытки теоретической трактовки этого явления.

Наибольший смысл имеет сопоставление катодного распыления мишени и эмиссии вторичных ионов ее вещества. Однако такое сопоставление может привести к определенным выводам только при условии достаточной чистоты поверхности мишени. В противном случае возможно, что при катодном распылении будут выбиваться не только атомы мишени, а и молекулы химических соединений, находящихся на ее поверхности \*). С другой стороны, в случае недостаточной чистоты поверхности мишени ионы вещества мишени могут выбиваться из ее кристаллической решетки и из поверхностных соединений. Только при очистке мишени от поверхностных соединений как атомы, так и ионы будут выбиваться из кристаллической решетки.

В теории катодного распыления рассматриваются механизм эстафетной передачи энергии от первичного иона к атому решетки, вылетающему в вакуум. Согласно этому представлению первичный ион проникает в глубь кристаллической решетки твердого тела и передает импульс его атомам. Эти атомы, смешенные из узлов решетки, в свою очередь передают импульс другим атомам, так что в конце концов в результате эстафетной передачи импульса он достигает поверхности твердого тела и передается атому, граничащему с вакуумом. Если величина импульса, полученного атомом на поверхности, будет достаточна, чтобы оторвать его от решетки, то он вылетит в вакуум, т. е. произойдет элементарный акт катодного распыления. На основе рассмотренного механизма катодного распыления объяснен ряд особенностей этого явления, в том числе анизотропия направлений вылета распыленных атомов, наблюдающаяся при распылении монокристаллов ионными пучками и связанная с передачей импульса в кристалле вдоль плотно упакованных направлений (фокусированные столкновения) <sup>43</sup>.

Представляет интерес сопоставить результаты экспериментальных исследований катодного распыления и вторичной ионной эмиссии с выводами теории, основанной на механизме эстафетной передачи импульса. Такое сопоставление, как указывалось выше, приведет к определенным выводам только при изучении обоих явлений на мишениях с чистыми поверхностями. В этом случае изучение зависимостей коэффициентов выбивания атомов и ионов от энергии первичных ионов и температуры монокристаллической мишени, сравнение энергетических распределений атомов и ионов, определение пороговых энергий для обоих процессов, установление характера анизотропии направлений выбитых атомов и ионов дадут возможность выяснить, является ли механизм передачи импульса от первичных ионов к атомам и ионам мишени одинаковым или различным? Если он окажется одинаковым, то выводы теории катодного распыления можно будет при-

\*) Выбивание ударом первичных ионов молекул химических соединений атомов мишени наблюдалось в работах <sup>20, 42</sup>.

менить и к явлению вторичной эмиссии ионов решетки. Опыты в указанных выше условиях являются очень трудными и пока еще не были произведены.

Эмиссию вторичных ионов, связанных с наличием на поверхности твердого тела адсорбированных молекул и молекул поверхностных химических соединений, также можно рассматривать как распыление этих молекул ионами первичного пучка. Возможно, что эмиссия указанных ионов, а также и некоторых других, происходит не только в результате эстафетной передачи импульса, но и при парных соударениях первичных ионов с молекулами, находящимися на поверхности твердого тела. Возможность парных соударений первичных ионов с атомами поверхности твердого тела вытекает из опытов по рассеянию ионных пучков поверхностью твердого тела <sup>44-46</sup>.

В результате парного взаимодействия с поверхности металла выбиваются как ионы, соответствующие нерасщепившейся адсорбированной молекуле или молекуле поверхностного химического соединения, так и ионы продуктов диссоциации этих молекул (в качестве примера можно привести эмиссию ионов  $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_4^+$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_3^+$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_2^+$  и  $\text{Fe}(\text{CO})^+$ , наблюдающуюся при образовании соединения  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  на поверхности железа <sup>31</sup>, или эмиссию ионов  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NH}_2^+$ ,  $\text{NH}^+$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}^+$  и  $\text{N}^+$  с поверхности платины, находящейся в атмосфере амиака <sup>30</sup>). Выбивание вторичных ионов в этом случае можно представить по аналогии с процессами диссоциативной ионизации, имеющими место при соударениях ионов с молекулами разреженных газов <sup>47, 48</sup>. В случае вторичной ионной эмиссии первичный ион ионизует адсорбированную молекулу, причем часть ионизованных молекул распадается на осколки. Если в этом процессе молекулярный ион и его осколки получат кинетическую энергию, достаточную для отрыва от поверхности металла, то и произойдет эмиссия соответствующих вторичных ионов. Аналогичным образом может возникать эмиссия вторичных ионов, связанных с молекулами поверхностных химических соединений. Различие по сравнению со случаем адсорбированных молекул будет заключаться только в том, что при вылете ионов поверхностных соединений, включающих в себя атомы металла, будет совершаясь работа против сил связи атомов в решетке металла, а не против адсорбционных сил, как в случае вылета ионов адсорбированных молекул.

Для выяснения того, какой из вариантов передачи импульса к частице на поверхности твердого тела — эстафетный или парного взаимодействия, осуществляется при эмиссии тех или иных вторичных ионов, желательно произвести опыты по сопоставлению в одинаковых условиях вторичной ионной эмиссии с массивных мишней и мишней из того же материала, но взятых в виде очень тонкой свободной пленки. Очень полезными для решения рассматриваемого вопроса будут опыты по сравнительному изучению масс-спектров диссоциативной ионизации и вторичной ионной эмиссии при соударениях ионов с молекулами газа в свободном и адсорбированном состояниях.

Механизм вторичной ионной эмиссии, не связанный с процессами передачи импульса от первичного иона к частице на поверхности твердого тела, был предложен в работе <sup>49</sup>. Авторы этой работы исходят из того, что при бомбардировке первичными ионами поверхности твердого тела имеет место вторичная электронная эмиссия. Эмиссия вторичных ионов, по их мнению, возникает в результате соударений вторичных электронов с молекулами газов, адсорбированных на поверхности твердого тела.

Перейдем теперь к рассмотрению факторов, определяющих зарядовое состояние частиц, выбитых с поверхности твердого тела. Этими факторами являются исходное зарядовое состояние частицы на поверхности, процесс

передачи ей энергии и условия электронного обмена при ее удалении от поверхности.

Рассмотрим сначала простейший случай выбивания вторичных ионов из решетки металла с атомно-чистой поверхностью. В этом случае выбивается положительный ион металла, который при удалении от поверхности металла может захватить электрон и, следовательно, вылететь как атом.

При равновесном испарении ионов отношение  $\frac{n^+}{n^0}$  ( $n^+$  и  $n^0$  — количество частиц, испаряющихся с поверхности в положительном и нейтральном зарядовом состоянии) определяется известной формулой Саха — Ленгмюра. По данным работы<sup>12</sup> значение величины  $\frac{n^+}{n^0}$  при выбивании вторичных ионов  $Ta^+$  и  $Ni^+$  ионами  $Cs^+$  оказывается в  $10^7$  —  $10^9$  раз больше ( $\frac{n^+}{n^0} \approx \approx 10^{-2}$ ), чем значение этой величины, вычисленной по формуле Саха — Ленгмюра. Неприменимость формулы Саха — Ленгмюра для вычисления величины  $\frac{n^+}{n^0}$  в случае вторичной ионной эмиссии связана с тем, что процесс выбивания вторичных ионов является термодинамически неравновесным. Большая величина  $\frac{n^+}{n^0}$  при выбивании вторичных ионов объясняется тем, что их скорости намного больше тепловых, а как показано в работе<sup>50</sup>, вероятность захвата электрона при удалении иона от поверхности металла уменьшается с увеличением его скорости.

Эмиссия отрицательных ионов решетки металла, наблюдавшаяся в работах<sup>25, 28, 29, 31</sup>, связана с наличием на его поверхности химических соединений атомов металла с молекулами окружающей его газовой атмосферы. Это утверждение подтверждается тем, что при нагревании металла эмиссия отрицательных ионов уменьшается и при некоторой температуре исчезает. Одновременно с этим исчезает и эмиссия вторичных молекулярных ионов, связанная с наличием на поверхности металла химических соединений. Оценки показывают, что значения  $\frac{n^-}{n^0}$  в случае вторичной эмиссии отрицательных ионов самого металла, а также и других отрицательных ионов, намного выше того, которое вычисляется по формуле Саха — Ленгмюра для случая равновесного испарения. Причина этого обстоятельства, по-видимому, связана с тем, что вероятность потери избыточного электрона при отлете отрицательного иона от поверхности металла существенно уменьшается с увеличением его скорости.

При обсуждении вопроса о зарядовом состоянии вторичных ионов, связанных с наличием на поверхности твердого тела молекул адсорбированных газов и поверхностных химических соединений, следует отдельно рассмотреть эмиссии осколочных ионов и ионов, соответствующих нерасщепившейся молекуле. Если исходные молекулы находятся в нейтральном состоянии, то осколочные положительные и отрицательные ионы могут возникать, как указывалось выше, при соударениях со вторичными электронами или при парных соударениях с первичными ионами. Менее вероятно возникновение этих ионов, в особенности отрицательных, при эстафетной передаче импульса.

Иные обстоятельства имеют место при эмиссии ионов, соответствующих нерасщепившейся молекуле. В этом случае исключается возможность их образования за счет соударений вторичных электронов с исходными молекулами. Положительные ионы этого типа могут возникать при передаче импульса исходной молекуле эстафетным путем или путем парных соударений с первичными ионами. Что касается отрицательных ионов

нерасщепившейся молекулы, то они могут возникать единственным путем, а именно путем эстафетной передачи импульса к исходной частице, находившейся на поверхности в отрицательном зарядовом состоянии. Таким образом, сам факт эмиссии молекулярных отрицательных ионов такого типа будет свидетельствовать о наличии этих ионов на поверхности металла \*).

Как видно из содержания этой главы, механизм эмиссии различных вторичных ионов еще неясен. Необходимы обширные и разносторонние экспериментальные исследования для его выяснения. После этого станет возможным создание теории вторичной ионной эмиссии.

## VI. О НЕКОТОРЫХ ПРИМЕНЕНИЯХ ЯВЛЕНИЯ ВТОРИЧНОЙ ИОННОЙ ЭМИССИИ

### а) П р и м е н е н и е я в л е н и я в т о р и ч н о й и о н н о й э м и с с и и к и з у ч е н и ю к а т а л и т и ч е с к и х и к о r r o z i o n n y x p r o c e s s o v

Как видно из содержания предыдущих разделов этой статьи, изучение явления вторичной ионной эмиссии только начинается, однако уже имеющиеся сведения об этом явлении дают основание для исследования возможностей его применения, главным образом к изучению процессов, протекающих в слое адсорбированных молекул и молекул химических соединений на поверхности твердого тела \*\*).

В поверхностном слое происходят процессы, имеющие большое практическое значение. К ним прежде всего относятся гетерогенные каталитические реакции. Начальной стадией газовой коррозии является образование поверхностных химических соединений. Получение сверхвысокого вакуума и чистой водородной плазмы в приборах термоядерного синтеза связано с процессами адсорбции и десорбции, протекающими в поверхностном слое твердых тел, граничащих с газом.

Некоторые наблюдения, описанные в гл. III настоящей статьи, посвященной масс-спектру вторичной ионной эмиссии, дают основание утверждать, что изменения состояния и состава поверхностного слоя твердого тела находят отражение в соответствующих изменениях масс-спектра вторичных ионов, выбитых с поверхности этого тела. Отсюда возникает мысль о возможности изучения процессов, происходящих в поверхностном слое твердых тел, путем наблюдения изменений в масс-спектре их вторичной ионной эмиссии, вызванных гечением этих процессов. Естественно, что информация о поверхностных процессах будет более полной, если изучение масс-спектра вторичной ионной эмиссии сочетать с изучением масс-спектра ионов, полученных ионизацией газовой фазы электронным пучком. Новый метод, основанный на наблюдении за ходом кривых  $I(T)$  и  $I(p)$  ( $I$  — интенсивность некоторой линии в масс-спектре,  $T$  — температура твердого тела,  $p$  — давление газа) для вторичных ионов, выбитых с поверхности твердого тела пучком первичных ионов, и кривых  $I(T)$  для ионов, полученных ионизацией газа, окружающего твердое тело, был применен автором этой статьи и его сотрудниками для изучения ряда каталитических, адсорбционных и коррозионных процессов<sup>28, 30-32, 51-55</sup>.

\* ) Возможность существования отрицательных ионов на поверхности металла, таких, например, как  $O_2^-$ , имеет значение для трактовки некоторых каталитических процессов.

\*\*) В дальнейшем мы будем называть этот слой поверхностным слоем твердого тела.

Исследование этих процессов производилось на установке, подробно описанной в работе <sup>30</sup>. В качестве примера применения метода вторичной ионной эмиссии \*) к изучению каталитических процессов ниже излагаются результаты исследования разложения и синтеза аммиака на железе <sup>54, 55</sup>. Изучение процессов взаимодействия газов с металлами этим методом иллюстрируется результатами исследования системы ниобий — кислород <sup>32</sup>. Катализатор, на котором изучались процессы разложения и синтеза аммиака, представлял собой полоску, изготовленную из чистого железа (99,99% Fe). Изучение реакции разложения аммиака велось при давлении аммиака, равном  $1 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. в интервале температур от комнатной до  $800^\circ$  С. Прежде всего были выяснены условия, при которых реакция разложения аммиака имеет место. Наблюдение за ходом реакции, как и в работе <sup>30</sup>, осуществлялось путем исследования зависимости от температуры катализатора интенсивностей линий ионов  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{H}_2^+$  и  $\text{N}_2^+$  в масс-спектре ионизации аммиака электронным ударом. Оказалось, что на поверхности предварительно не обработанной железной полоски реакции разложения аммиака не происходит.

В масс-спектре вторичных ионов, выбываемых с поверхности такой полоски, было обнаружено большое число пиков, связанных с наличием на ее поверхности кислорода и окислов железа. В частности, наблюдались ионы с массой  $16(\text{O}^+)$ ,  $32(\text{O}_2^+)$ ,  $56(\text{Fe}^+)$ ,  $72(\text{FeO}^+)$ ,  $88(\text{FeO}_2^+)$ ,  $112(\text{Fe}_2^+)$ ,  $128(\text{Fe}_2\text{O}^+)$ ,  $144(\text{Fe}_2\text{O}_2^+)$ ,  $160(\text{Fe}_2\text{O}_3^+)$ ,  $176(\text{Fe}_2\text{O}_4^+)$ ,  $200(\text{Fe}_3\text{O}_2^+)$ ,  $216(\text{Fe}_3\text{O}_3^+)$ ,  $232(\text{Fe}_3\text{O}_4^+)$ . На рис. 12 приведены кривые  $I(T)$  для некоторых из этих ионов. Из этих кривых видно, что окислы на поверхности железа наблюдаются во всем температурном интервале от 20 до  $800^\circ$  С. Было высказано предположение, что неактивность железной полоски по отношению к реакции разложения аммиака связана с наличием на ее поверхности окислов железа. С целью проверки сделанного предположения железная полоска в течение четырех часов прокаливалась при  $800^\circ$  С в водороде при давлении порядка нескольких мм рт. ст. В дальнейшем давление водорода уменьшалось до  $1 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. и при этом давлении водорода снова исследовалась зависимость интенсивности пучков вторичных ионов  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{FeO}^+$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3^+$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4^+$  от температуры железной полоски. Как видно из рис. 12, на котором приведены соответствующие кривые  $I(T)$ , покрытие полоски окислами железа существенно уменьшилось в результате ее обработки водородом, так что при температурах выше  $500^\circ$  С окислы железа на поверхности полоски нельзя было обнаружить при максимальной чувствительности детектора вторичных ионов. Обработанная в водороде железная полоска, находящаяся затем в атмосфере водорода при давлении  $10^{-4}$  мм рт. ст., оказывается активной по отношению к реакции разложения аммиака. Действительно, при добавлении аммиака к водороду до давления аммиачно-водородной смеси  $2 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. можно наблюдать реакцию разложения аммиака на железной полоске, что видно по кривым  $I(T)$  для ионов  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{N}_2^+ + \text{CO}^+$  и  $\text{H}_2^+$ , полученных ионизацией газовой фазы электронным ударом (рис. 13). Как видно из этого рисунка, начиная с  $500^\circ$  С равновесное давление аммиака \*\*) в камере катализатора уменьшается, а давление азота и водорода увеличивается. Увеличение количества ионов

\*) Описываемый в этой статье новый метод исследования поверхностных процессов, ради краткости, в дальнейшем будет именоваться методом вторичной ионной эмиссии. Это наименование является неточным, так как рассматриваемый метод включает в себя не только изучение масс-спектра вторичной ионной эмиссии, но и изучение масс-спектра ионов, полученных ионизацией газовой фазы.

\*\*) Измерения производились в динамическом режиме при непрерывном впуске аммиака в камеру катализатора и непрерывной откачке из нее аммиака и продуктов его разложения.

с массой 28, наблюдавшееся в случае неактивного катализатора при температурах выше  $600^{\circ}\text{C}$ , связано с десорбцией с его поверхности молекул CO, образующихся благодаря окислению углеводородов, входящих в состав остаточного газа (см. работу <sup>30</sup>). Форма кривой  $I(T)$  для этих ионов не изменяется после прекращения впуска аммиака в камеру катализатора. Как видно из рис. 13, количество ионов с массой 28 и в случае активного катализатора в атмосфере аммиака в области температур, больших

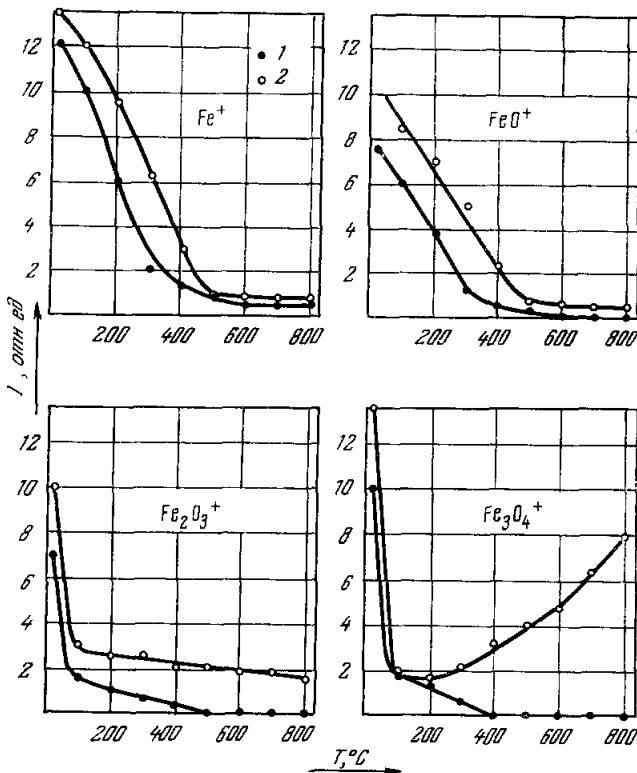


Рис. 12. Зависимости интенсивности линий вторичных ионов  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{FeO}^+$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3^+$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4^+$  от температуры катализатора, находящегося в атмосфере водорода:

1 — активный катализатор; 2 — неактивный катализатор.

$600^{\circ}\text{C}$ , увеличивается с температурой быстрее, чем в случае неактивного катализатора. Увеличение равновесного давления водорода слабо заметно на фоне сравнительно большого давления водорода ( $\sim 10^{-4}$  мм рт. ст.), непрерывно поступающего в камеру катализатора. Прекращение впуска водорода в камеру катализатора приводило к потере катализатором его активности и прекращению реакции разложения аммиака. Активность катализатора легко восстанавливалась обработкой в водороде и поддерживалась неограниченно долго при условии наличия в камере катализатора атмосферы  $\text{H}_2$ .

Таким образом, есть все основания утверждать, что условием протекания процесса разложения аммиака является очистка поверхности катализатора от окислов железа. Присутствие атмосферы водорода препятствует образованию окислов на поверхности катализатора при температурах выше  $500^{\circ}\text{C}$ , что и делает возможной реакцию разложения аммиака при этих температурах.

На рис. 13 приведены кривые  $I(T)$  для ионов  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NH}_2^+$ ,  $\text{NH}^+$ ,  $\text{N}_2^+ + \text{CO}^+$ ,  $\text{H}_2^+$  и  $\text{N}^+$  как выбитых с поверхности катализатора, так и полученных при ионизации газовой фазы электронным ударом. Из этого рисунка видно, что ход кривых  $I(T)$  существенно различен для активного

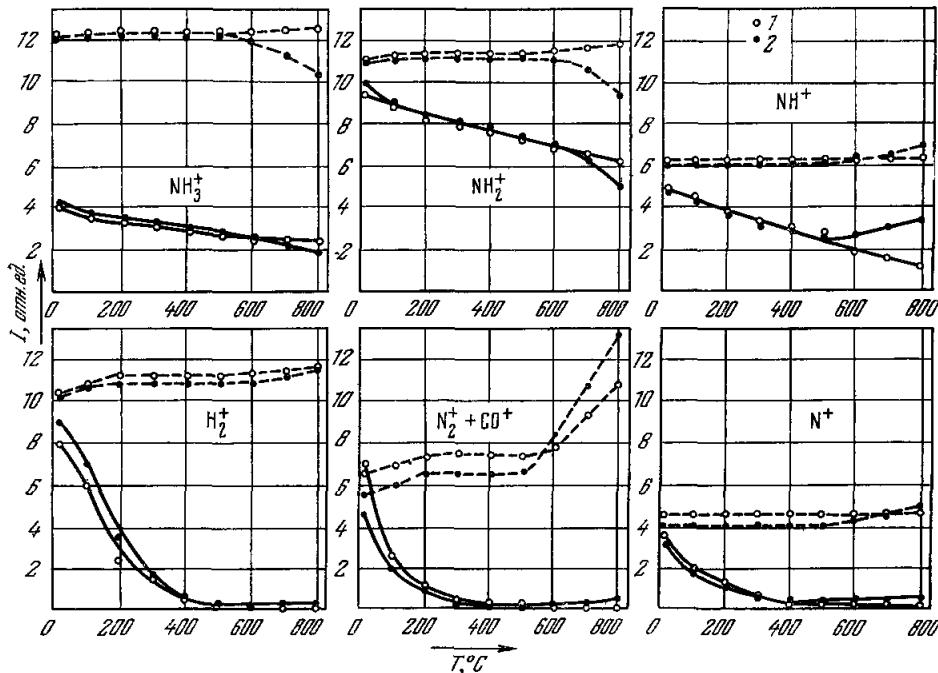


Рис. 13. Зависимости интенсивности линий ионов  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NH}_2^+$ ,  $\text{NH}^+$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{N}_2^+ + \text{CO}^+$  и  $\text{N}^+$  от температуры катализатора.

Сплошные кривые — вторичные ионы, пунктир — ионы, полученные ионизацией газа электронным пучком. 1 — неактивный и 2 — активный катализатор в смеси водорода и аммиака.

и неактивного катализатора. Сопоставление и анализ этих кривых позволяют высказать предположение о наиболее вероятном характере элементарных процессов при катализитическом разложении аммиака на железе.

Как и в случае платинового катализатора<sup>30</sup>, первой стадией процесса разложения аммиака при температурах выше 500° С является распад частиц адсорбированных на поверхности железа молекул  $\text{NH}_3$  по схеме  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH} + \text{H}_2$  с последующей десорбицией  $\text{NH}$  и  $\text{H}_2$  в газовую фазу.

Образование частиц  $\text{NH}$  в результате диссоциативной адсорбции  $\text{NH}_3$  надежно устанавливается на основании следующих фактов.

1. В интервале температур 500—800° С эмиссия вторичных ионов  $\text{NH}^+$  увеличивается, а эмиссия ионов  $\text{NH}_3^+$  и  $\text{NH}_2^+$  уменьшается. Это различие в ходе кривых  $I(T)$  для ионов  $\text{NH}^+$  и  $\text{NH}_3^+$  в указанном интервале температур свидетельствует о том, что ионы  $\text{NH}^+$  возникают не только как осколки частиц  $\text{NH}_3$  при ударе первичного иона, но и выбиваются из образующихся при разложении аммиака частиц  $\text{NH}$ .

Независимость отношения  $I_{\text{NH}_2^+}/I_{\text{NH}_3^+}$  от температуры (рис. 14) указывает на то, что частицы  $\text{NH}_2$  при разложении аммиака в заметном количестве не образуются, а ионы  $\text{NH}_2^+$  являются осколками молекул  $\text{NH}_3$  (см. ниже).

2. В том же интервале температур, несмотря на уменьшение количества молекул  $\text{NH}_3$  в газовой фазе, интенсивность пучка ионов  $\text{NH}^+$ , полу-

ченных ионизацией электронным ударом, увеличивается. Это обстоятельство объясняется десорбцией частиц  $\text{NH}$  в газовую фазу.

Таким образом, возникающие в первой стадии процесса разложения аммиака молекулы  $\text{NH}$  частично десорбируются в газовую фазу. Другая часть этих молекул реагирует на поверхности катализатора по схеме  $\text{NH} + \text{NH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$ . Образующиеся в этой стадии процесса молекулы  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  десорбируются в газовую фазу. Предлагаемый на основании полученных в данной работе экспериментальных результатов механизм катализитического разложения аммиака на железе полностью совпадает с механизмом разложения аммиака, установленным ранее для платинового катализатора<sup>30</sup>. Такое совпадение является, по-видимому, не случайным, и может служить аргументом в пользу высказанного в работе<sup>56</sup> предположения об одинаковом механизме реакции разложения аммиака для ряда катализаторов.

В заключение следует отметить, что в масс-спектре вторичных ионов, выбытых с поверхности железа, находившегося в атмосфере аммиака, присутствовали ионы  $\text{FeN}^+$ . Эмиссия этих ионов связана с образованием на поверхности катализатора нитрида железа. Эмиссия вторичных ионов  $\text{FeN}^+$  монотонно уменьшалась с увеличением температуры катализатора и при температурах выше  $500^\circ\text{C}$

уже не могла быть обнаружена при максимальной чувствительности детектора вторичных ионов. Отсюда следует, что нитрид железа существует на поверхности катализатора в заметных количествах при температурах ниже  $500^\circ\text{C}$ . Перейдем теперь к изложению результатов исследования синтеза аммиака на том же железном катализаторе, на котором изучалась реакция разложения аммиака.

Следует указать на одну особенность реакции синтеза аммиака по сравнению с другими реакциями, изученными методом вторичной ионно-ионной эмиссии. Этот метод, как и всякий масс-спектрометрический метод, пригоден для изучения катализитических реакций только при низких давлениях смеси реагирующих газов (порядка  $10^{-4}\text{ mm rt. st.}$ ). Однако, как показывает расчет, при давлении азотно-водородной смеси равном  $10^{-4}\text{ mm rt. st.}$ , равновесное давление аммиака равно  $1,7 \cdot 10^{-14}\text{ mm rt. st.}$  Очевидно, что при столь низком давлении аммиака нельзя получить информации о ходе катализитической реакции путем наблюдения масс-спектра ионизации газовой фазы электронным ударом, как это делалось в работах по разложению аммиака. В данном случае все заключения о механизме реакции надо было делать на основании изучения только масс-спектра вторичной ионно-ионной эмиссии.

Изучение реакции синтеза производилось при давлении азотноводородной смеси, равном  $1,2 \cdot 10^4\text{ mm rt. st.}$  Отношение парциальных давлений  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  было равно 1 : 3 (стехиометрическая смесь). Реакция изучалась в интервале температур  $20$ — $800^\circ\text{C}$ .

Как указывалось выше, необработанная железная полоска неактивна по отношению к реакции разложения аммиака. Только после прогрева в водороде железная полоска становится активной по отношению к этой

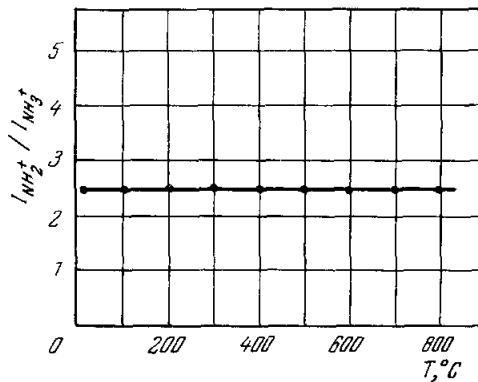


Рис. 14. Отношение  $\frac{I_{\text{NH}_2^+}}{I_{\text{NH}_3^+}}$  как функция от температуры.

реакции, и эта активность сохраняется при нахождении полоски в атмосфере водорода. Как и следовало ожидать, железо, активное по отношению к реакции разложения аммиака, оказалось также активным и по отношению к реакции синтеза аммиака. Об активности катализатора по отношению к реакции синтеза аммиака можно было судить по зависимости  $I(T)$  для ионов  $\text{NH}_3^+$ . Как видно из рис. 15, при температуре  $\sim 200^\circ\text{C}$  на поверхности катализатора делается заметным присутствие молекул  $\text{NH}_3$  \*). При дальнейшем повышении температуры катализатора покрытие его поверхности молекулами  $\text{NH}_3$  достигает максимума при температуре  $\sim 400^\circ\text{C}$ , а затем монотонно уменьшается. Процесс синтеза аммиака исследовался

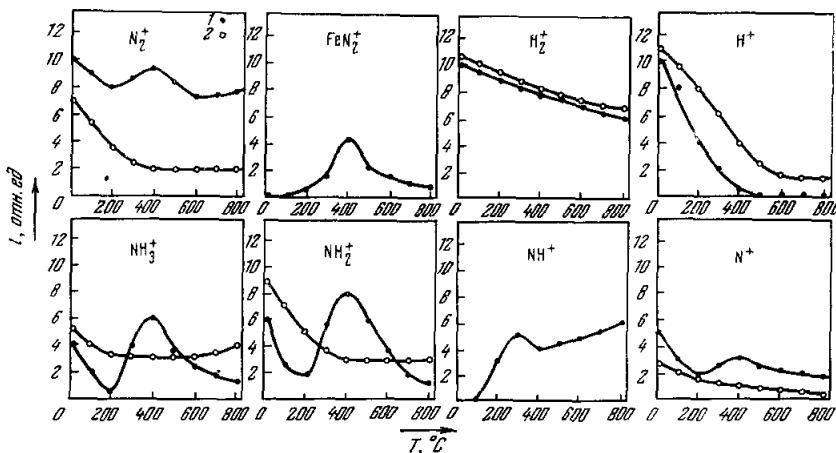


Рис. 15. Кривые  $I(T)$  (в относительных единицах) для вторичных ионов (в случае активного (1) и неактивного (2) катализатора) в смеси азота и водорода при  $p_{\text{N}_2} = 3 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст. и  $p_{\text{H}_2} = 9 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст.

также в смеси  $\text{D}_2 - \text{N}_2^{\text{15}}$ . В этом случае образование аммиака на поверхности катализатора констатировалось по появлению ионов с массой 21 ( $\text{N}^{15}\text{D}_3^+$ ). Ионы  $\text{N}^{15}\text{D}_3^+$  появлялись при температуре  $\sim 150^\circ\text{C}$ . Ход кривой  $I(T)$  для ионов  $\text{N}^{15}\text{D}_3^+$  вполне подобен ходу соответствующей кривой для ионов  $\text{NH}_3^+$ .

Для выяснения характера элементарных процессов, имеющих место на поверхности катализатора, были получены кривые  $I(T)$  для ионов  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NH}_2^+$ ,  $\text{NH}^+$ , характеризующие молекулу  $\text{NH}_3$  и ее осколки, возникающие при взаимодействии с нею первичного иона, и кривые для ионов  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{N}^+$ , характеризующие молекулы реагирующих газов и их осколки. Кроме того, выяснилось, что при протекании на поверхности катализатора реакции синтеза аммиака с нее выбиваются ионы  $\text{FeN}_2^+$ . Была получена кривая  $I(T)$  и для этих ионов.

Представляло интерес выяснить, по какому из двух механизмов проходит реакция синтеза аммиака, по механизму Ленгмюра — Хиншельвуда (реагирующие частицы вступают в реакцию на поверхности катализато-

\*) Эмиссия вторичных ионов с массой 17 (ионы  $\text{OH}^+$ ) при температурах ниже  $200^\circ\text{C}$  связана с наличием на поверхности катализатора адсорбированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Уменьшение интенсивности пучка ионов  $\text{OH}^+$  в интервале температур  $20 < T < 200^\circ\text{C}$  связано с десорбцией молекул  $\text{H}_2\text{O}$  с поверхности активного катализатора. Ход кривой  $I(T)$  для ионов  $\text{OH}^+$  в случае неактивного катализатора можно понять, если иметь в виду, что в атмосфере водорода происходит восстановление окислов на поверхности железа, сопровождающееся появлением на его поверхности молекул  $\text{H}_2\text{O}$ .

ра) либо по механизму Райдила (одна из реагирующих частиц адсорбирована на поверхности катализатора, а другая, вступая с ней в реакцию, приходит из газовой фазы). Для этой цели были получены кривые зависимости интенсивности пучка ионов  $\text{NH}_3^+$  от давления водорода и азота. Такие же кривые были получены для иона  $\text{FeN}_2^+$ .

На рис. 15 и 16 приведены соответственно кривые  $I(T)$  и  $I(p)$  для перечисленных выше ионов.

В условиях реакции синтеза аммиака на железе, так же как и в случае раздельной адсорбции азота и водорода<sup>55</sup>, не наблюдается диссоциации молекул  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  на атомы. Этот вывод следует из рассмотрения кривых  $I(T)$  для ионов  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{N}^+$ ,  $\text{H}_2^+$  и  $\text{H}^+$  на рис. 15. Из формы кривой  $I(T)$

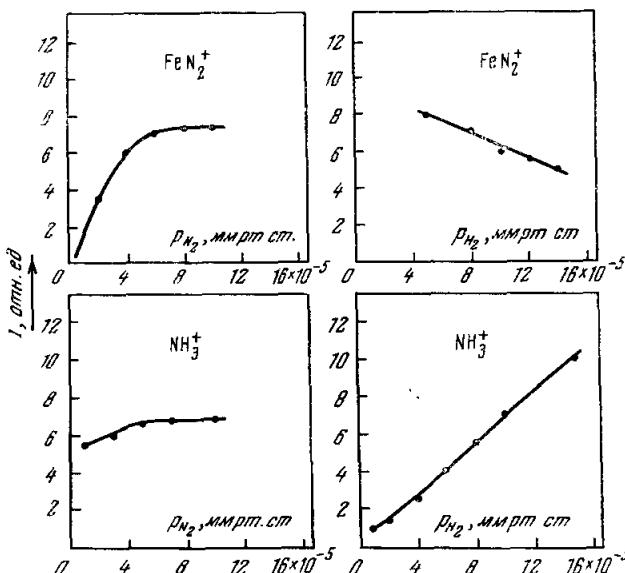


Рис. 16. Кривые  $I(p)$  (в относительных единицах) для вторичных ионов  $\text{NH}_3^+$  и  $\text{FeN}_2^+$  при  $T = 400^\circ\text{C}$ .

для ионов  $\text{N}_2^+$  можно сделать вывод, что эти ионы выбиваются как из адсорбированных молекул  $\text{N}_2$ , так и из молекул нитрида  $\text{FeN}_2$ . Рост интенсивности пучка ионов  $\text{N}_2^+$  при температурах выше  $600^\circ\text{C}$  связан с увеличением покрытия поверхности катализатора молекулами  $\text{N}_2$ , образующимися в реакции разложения аммиака.

Очень важным обстоятельством является то, что ход кривых  $I(T)$  для ионов  $\text{NH}_3^+$  и  $\text{FeN}_2^+$  одинаков. Подобие формы кривых  $I(T)$  для этих ионов можно объяснить двояко: 1) возникающие на поверхности катализатора молекулы  $\text{NH}_3$  вступают с ним в реакцию, образуя молекулы нитрида железа  $\text{FeN}_2$ , и 2) азот, хемосорбируясь на поверхности катализатора, образует  $\text{FeN}_2$ , а затем гидрирование хемосорбированного азота приводит к появлению молекулы  $\text{NH}_3$ . Первое из этих объяснений следует отбросить, так как результаты работы по разложению аммиака показывают, что, во-первых, при воздействии аммиака на поверхность активного катализатора возникает нитрид железа  $\text{FeN}$  и, во-вторых, при температурах выше  $500^\circ\text{C}$  количеством молекул  $\text{FeN}$  на поверхности катализатора делается исчезающе малым. Таким образом, остается только вторая возможность объяснения образования  $\text{FeN}_2$  на поверхности катализатора, т. е.

выбитых из катода  $K$ , изображение поверхности мишени на флуоресцирующем экране  $\mathcal{E}$ . Через боковое смотровое окно это изображение может быть сфотографировано.

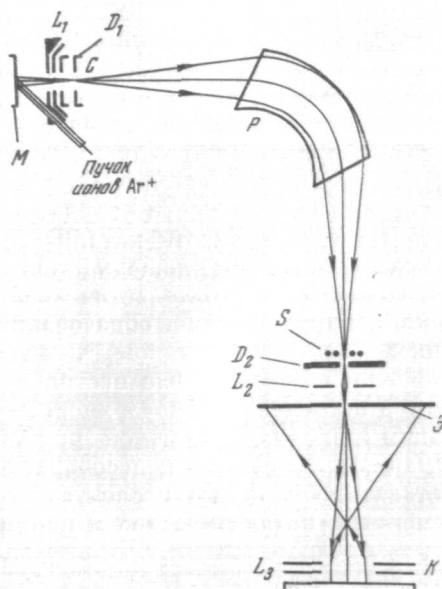


Рис. 19.

ионного микроскопа. Одной из теорий катализа является так называемая теория активных центров. Сущность этой теории заключается в предположении, что катализической активностью обладает не вся поверхность катализатора, а только определенные ее участки — активные центры. Относительно физической природы активных центров нет единого мнения.

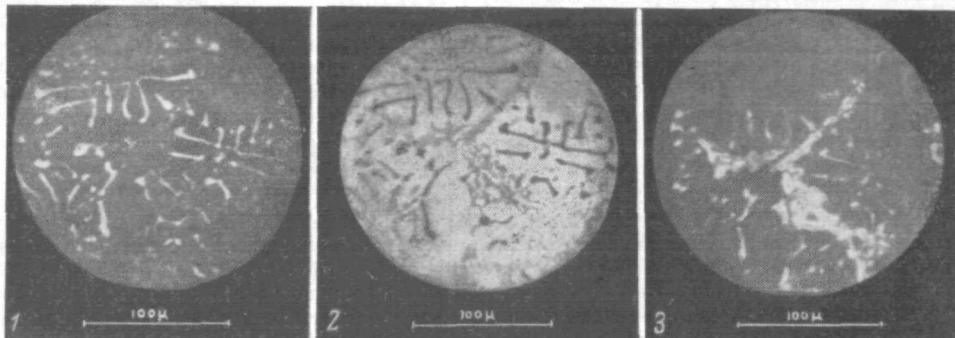


Рис. 20.

До сих пор не было дано прямого экспериментального доказательства существования активных центров. С помощью ионного микроскопа, основанного на явлении вторичной ионной эмиссии, можно сделать попытку решить вопрос о существовании активных центров. На примере реакции синтеза аммиака на железе можно пояснить, каким образом можно произвести рассматриваемый опыт. В процессе синтеза аммиака на железе на поверхности катализатора появляются молекулы  $\text{FeN}_2$ , о чем свидетельствует появление эмиссии вторичных ионов  $\text{FeN}_2^+$  (см. рис. 15, 16).

Описанный ионный микроскоп может быть легко превращен в масс-спектрометр, если после щели  $D_2$  поместить цилиндр Фарадея для измерения ионного тока. Именно на таком приборе была выполнена работа<sup>26</sup>.

Ионный микроскоп, основанный на явлении вторичной ионной эмиссии, может быть с успехом использован для исследования неоднородных поверхностей. В качестве иллюстрации возможностей ионного микроскопа авторы работы<sup>64</sup> приводят три снимка поверхности сплава  $\text{Al} - \text{Mg} - \text{Si}$  (рис. 20), полученные с помощью ионов  $^{24}\text{Mg}^+$  (1),  $\text{Al}^+$  (2) и  $^{28}\text{Si}^+$  (3). Каждый из этих снимков дает распределение соответствующей компоненты сплава на поверхности образца. Авторы этой работы указывают, что с помощью построенного ими ионного микроскопа можно достигнуть разрешения порядка 0,03 микрона.

Рассмотренная выше конструкция ионного микроскопа, несомненно, окажется очень полезной при изучении адсорбционных и катализических процессов на неоднородных поверхностях. В частности, можно указать на один очень важный опыт, который можно произвести с помощью такого

да (кривая  $I(p_{\text{H}_2})$  для ионов  $\text{FeN}_2^+$  на рис. 16). Это происходит потому, что с увеличением давления водорода часть молекул хемосорбированного азота превращается в молекулы аммиака. Таким образом, следует ожидать, что на кривой  $I(p_{\text{H}_2})$  для ионов  $\text{NH}_3^+$  при более высоких давлениях должно будет наблюдаться уменьшение скорости роста числа молекул  $\text{NH}_3$  с увеличением давления водорода. Это означает, что для увеличения выхода аммиака необходимо будет увеличивать не только давление водорода, но и давление азота.

Благодаря огромному промышленному значению реакции синтеза аммиака кинетика этой реакции подробно изучена. Вследствие малого выхода аммиака при низких давлениях азотно-водородной смеси кинетика синтеза аммиака изучалась при атмосферном и более высоких давлениях. В большинстве случаев в качестве катализатора использовался дважды промотированный катализатор промыщенного типа.

Имеющиеся в литературе данные о механизме синтеза аммиака основаны на указанных выше кинетических измерениях, а также на исследованиях адсорбции азота, водорода и аммиака. К настоящему времени на основе этих косвенных данных существует два основных представления о механизме синтеза аммиака. Одно из них поддерживается Хориути и его школой<sup>57</sup> и заключается в том, что азот и водород, адсорбированные на поверхности катализатора, диссоциируют на атомы. Синтез аммиака осуществляется в несколько стадий путем ассоциации одного атома азота и трех атомов водорода.

Другое представление на основании многолетних исследований выдвинуто М. И. Темкиным и его школой<sup>58-60</sup>. Согласно этому представлению первой стадией реакции синтеза аммиака является хемосорбция молекулярного азота. Во второй стадии хемосорбированный азот гидрируется и образуется адсорбированный радикал  $\text{NH}$ , и наконец, при втором гидрировании этого радикала образуется молекула  $\text{NH}_3$  (третья стадия), которая затем и десорбируется в газовую фазу.

Результаты настоящей работы полностью противоречат представлениям школы Хориути о механизме синтеза аммиака. В процессе реакции синтеза не наблюдалось образования атомов Н, Н и частиц  $\text{NH}_2$ , которые должны были бы присутствовать на поверхности катализатора, если бы реакция синтеза протекала через стадии, предложенные Хориути \*).

С другой стороны, существует полное совпадение схемы элементарных процессов при протекании реакции синтеза аммиака, установленной в настоящей работе с аналогичной схемой, предлагаемой М. И. Темкиным и его сотрудниками. Из этого совпадения можно сделать очень важный вывод о том, что механизм реакции синтеза аммиака не зависит от давления смеси реагирующих газов в интервале давлений от  $10^{-4}$  мм рт. ст. и до одной атмосферы. По-видимому, этот вывод можно распространить и до давлений порядка сотен атмосфер, поскольку кинетическое уравнение Темкина — Пыжева справедливо и при таких давлениях.

Вывод о независимости механизма каталитической реакции от давления смеси реагирующих газов над поверхностью катализатора вытекает и из общих соображений. Действительно, каталитические процессы протекают в слое газов, адсорбированных на поверхности катализатора. Концентрация вещества в этом слое очень велика и соответствует давлениям газа порядка тысяч атмосфер. Естественно, что увеличение давления смеси реагирующих газов даже до сотен атмосфер не может повлиять на характер элементарных процессов на поверхности катализатора,

\*) Ошибочность представления Хориути о механизме синтеза аммиака была также установлена в докладе Танака на III Международном конгрессе по катализу (см. отчет Г. К. Борескова<sup>61</sup> об этом конгрессе).

установившихся при низких давлениях. Указанное обстоятельство сильно увеличивает ценность метода вторичной ионно-ионной эмиссии, поскольку возникает возможность механизм каталитической реакции, определенный с помощью этого метода при давлениях порядка  $10^{-4}$  мм рт. ст., присыпать этой же реакции, протекающей в промышленных условиях при высоких давлениях.

О характере информации, которую может дать метод вторичной ионной эмиссии при изучении газовой коррозии, можно получить представление по излагаемым ниже результатам исследования взаимодействия кислорода с ниобием <sup>32</sup>.

Коррозионные процессы существенно отличаются от каталитических тем, что они протекают не в мономолекулярном слое, как эти последние, но, начинаясь на поверхности металла, затем благодаря диффузии реагирующих частиц распространяются в глубь металла, что приводит к образованию окалины значительной толщины. Структура и химический состав слоев окалины на поверхности металлов успешно изучаются рядом методов. С другой стороны, существующие методы изучения коррозии не дают возможности изучить начальную стадию коррозионного процесса, т. е. стадию образования поверхностных химических соединений \*). Вторичные ионы химических соединений металла с молекулами окружающей его газовой среды, наблюдающиеся в спектре вторичной ионной эмиссии, вероятнее всего, возникают при взаимодействии первичных ионов с поверхностным, возможно, мономолекулярным, слоем на поверхности металла. Именно благодаря этому обстоятельству изучение зависимости интенсивности пучков этих вторичных ионов от температуры металла, рода и давления газовой среды позволяет получить сведения относительно начальной стадии коррозионных процессов, что и подтверждается изложенными ниже результатами исследования системы ниобий — кислород.

Ниобиевая полоска, помещенная в камеру мишени, сначала в течение десяти минут прогревалась в вакууме при температуре 2000° С. Затем после ее остывания до комнатной температуры исследовался масс-спектр вторичных ионов, выбитых с ее поверхности. В масс-спектре вторичных ионов, кроме положительных и отрицательных ионов, связанных с наличием на поверхности ниобия адсорбированных молекул остаточных газов наблюдалась еще ионы, связанные с наличием окислов на его поверхности ( $\text{Nb}^+$ ,  $\text{NbO}^\pm$ ,  $\text{NbO}_2^\pm$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}^+$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_2^+$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_3^\pm$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_4^+$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5^+$ ).

Нагрев ниобиевой полоски в атмосфере остаточного газа до температуры 2000° С приводит к исчезновению эмиссии всех вторичных ионов, кроме эмиссии ионов  $\text{Nb}^+$ . Интенсивность пучка ионов  $\text{Nb}^+$  при температуре 2000° С уменьшается на два порядка по сравнению с таковой при комнатной температуре. Исчезновение эмиссии вторичных ионов дает основание утверждать, что поверхность Nb, нагретая до 2000° С в остаточном газе при давлении  $5 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст., очищается от адсорбированных частиц и окислов. Не зависящая от температуры в интервале 1500—2000° С эмиссия вторичных ионов  $\text{Nb}^+$  связана с выбиванием этих ионов из решетки металла. После остывания образца до комнатной температуры эмиссия всех вторичных ионов полностью восстанавливалась.

Некоторые суждения о составе окислов на поверхности Nb в атмосфере остаточного газа и кислорода при давлении  $5 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. при различных температурах ниобиевой полоски можно высказать на основании

\*) Не исключена возможность применения метода поглощения инфракрасных лучей к изучению газовой коррозии. Однако ввиду специфических трудностей подготовки образцов для изучения поверхностных процессов этим методом он едва ли сможет приобрести универсальное значение в исследованиях начальной стадии коррозионных процессов.

рассмотрения рис. 5. На этом рисунке представлены кривые  $I(T)$  для ионов, связанных с окислами на поверхности ниобия. Эти кривые были получены следующим образом. Сначала ниобиевая полоска нагревалась до температуры  $2000^\circ\text{C}$  и тем самым ее поверхность очищалась от адсорбированных частиц и окислов. Затем температура полоски снижалась ступеньками до комнатной. В ряде точек температурного интервала  $20-2000^\circ\text{C}$  производилось измерение интенсивности пучков исследуемых вторичных ионов, т. е. получались кривые  $I(T)$  при снижении температуры ниобиевой полоски. После достижения комнатной температуры производилось повышение температуры ниобия и снова снимались кривые  $I(T)$  вплоть до температуры  $2000^\circ\text{C}$ . Оказалось, что кривые  $I(T)$ , полученные при снижении температуры ниобия от  $2000^\circ\text{C}$ , и кривые, полученные затем при повышении температуры от  $20$  до  $2000^\circ\text{C}$ , в пределах ошибки эксперимента совпадают. Подобные обстоятельства имели место как в атмосфере остаточного газа, так и в атмосфере кислорода при давлении  $5 \cdot 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$  Из приведенных фактов следует вывод, что в описанных выше условиях эксперимента чистая вначале поверхность Nb проходит при охлаждении через ряд состояний, которые затем воспроизводятся при последующем нагревании\*).

Рассмотрение кривых  $I(T)$  на рис. 5 позволяет сделать некоторые выводы. Форма кривых  $I(T)$  для пар ионов  $\text{NbO}^+$  и  $\text{Nb}^+$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_3^+$  и  $\text{Nb}_2\text{O}^+$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5^+$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_4^+$  одинакова. С другой стороны, каждая пара указанных ионов имеет свою характерную форму кривой  $I(T)$ , отличную от формы соответствующих кривых других пар. Отсюда можно заключить, что ионы  $\text{NbO}^+$  и  $\text{Nb}^+$  выбиваются из окисла NbO, ионы  $\text{Nb}_2\text{O}_3^+$  и  $\text{Nb}_2\text{O}^+$  — из окисла  $\text{Nb}_2\text{O}_3$  и ионы  $\text{Nb}_2\text{O}_5^+$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_4^+$  из окисла  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Форма кривой  $I(T)$  для иона  $\text{NbO}_2^+$  отличается от формы всех других кривых  $I(T)$ , из чего можно сделать вывод, что ионы  $\text{NbO}_2^+$  выбиваются из окисла  $\text{NbO}_2$ . Таким образом, из анализа кривых  $I(T)$ , приведенных на рис. 5, можно сделать вывод, что в определенном температурном интервале ( $20-2000^\circ\text{C}$  при давлении кислорода  $5 \cdot 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$ ) на поверхности Nb находятся окислы NbO,  $\text{Nb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NbO}_2$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ \*\*).

Относительная концентрация этих окислов на поверхности Nb зависит от температуры его поверхности и давления кислорода. Влияние давления кислорода на концентрацию того или иного окисла на поверхности ниобия иллюстрируется кривыми  $I(T)$  для иона  $\text{Nb}_2\text{O}_3^+$ , полученными при различных давлениях кислорода (см. рис. 5). Как видно из этого рисунка, максимум на кривой  $I(T)$  смещается в сторону более высоких температур при увеличении давления кислорода.

В масс-спектре ионизации газовой фазы были обнаружены только ионы  $\text{NbO}^+$ . Наличие этих ионов в масс-спектре свидетельствует о десорбции окисла NbO с поверхности Nb. Как видно из рис. 17, б (пунктирная кривая), эта десорбция начинает наблюдаться с температурой  $1400^\circ\text{C}$ , и с дальнейшим повышением температуры скорость десорбции быстро возрастает. Наряду с десорбицией молекул NbO в нейтральном состоянии наблюдается также десорбция ионов  $\text{NbO}^+$  и  $\text{Nb}^+$  (сплошные кривые на рис. 17, б)\*\*\*). Так термоэмиссия ионов  $\text{NbO}^+$  и  $\text{Nb}^+$  увеличивается

\*.) Визуальное наблюдение ниобиевой полоски, извлеченной из камеры после проведения описанного выше эксперимента, показывает, что она сохранила металлический блеск. На микрофотографии поверхности полоски не наблюдалось островков окислов.

\*\*) Ход кривых  $I(T)$  для ионов  $\text{NbO}^-$ ,  $\text{NbO}_2^-$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_3^-$  такой же, как и соответствующих кривых для ионов  $\text{Nb}_2\text{O}_5^+$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_4^+$ . По-видимому, эти ионы также выбиваются из поверхностного окисла  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

\*\*\*) Термоэмиссия ионов  $\text{Nb}^+$  и  $\text{NbO}^+$  с поверхности раскаленного ниобия наблюдалась также в работе<sup>62</sup>.

с увеличением давления кислорода (кривые  $I(p_{O_2})$  для термоионов  $NbO^+$  и  $Nb^+$  на рис. 17, а). В атмосфере остаточного газа при температуре 2000° С десорбция молекул  $NbO$  и ионов  $NbO^+$  не наблюдается, соответственно этому не наблюдается и эмиссия вторичных ионов  $NbO^+$ . С увеличением парциального давления кислорода на поверхности Nb образуется окисел  $NbO$ , о чем свидетельствует появление эмиссии вторичных ионов  $NbO^+$  и десорбция молекул  $NbO$  и ионов  $NbO^+$  в газовую фазу. Данные эксперимента, иллюстрируемого кривыми  $I(T)$  и  $I(p_{O_2})$  на рис. 17, показывают, что при высоких температурах Nb и низких давлениях кислорода коррозионный износ Nb происходит вследствие образования на его поверхности окисла  $NbO$  и дальнейшего его испарения в газовую фазу.

Некоторые интересные явления, имеющие место при взаимодействии кислорода с поверхностью нагревенного Nb, иллюстрируются кривыми на рис. 18. На этом рисунке представлены кривые  $I(T)$  для ионов  $O_2^+$  и  $O^+$  как вторичных, так и полученных ионизацией газовой фазы. Для сопоставления на этом же рисунке приведены также кривые  $I(T)$  для вторичных ионов  $NbO_2^+$  и  $NbO^+$ . Сравнение кривых  $I(T)$  для ионов  $O_2^+$  и  $O^+$  позволяет сделать заключение о том, что на поверхности Nb в интервале температур от 20° С до примерно 800° С идет процесс превращения молекулярного кислорода в атомарный с последующей десорбией атомарного кислорода в газовую фазу. Едва ли это превращение представляет собой катализическую диссоциацию кислорода на поверхности Nb, так как при таком

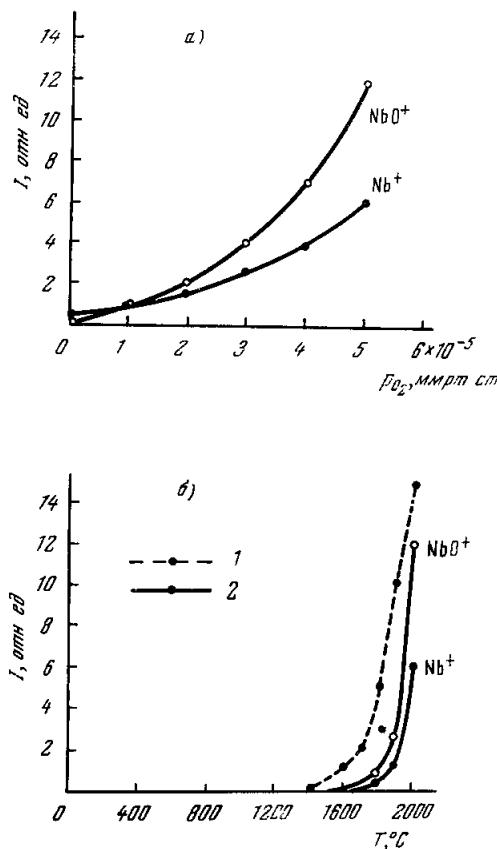


Рис. 17. а) Зависимости  $I(p_{O_2})$  при  $T = 2000^\circ\text{C}$  для ионов термоэмиссии  $Nb^+$  и  $NbO^+$ . б) Зависимости  $I(T)$  для ионов  $Nb^+$  и  $NbO^+$  при  $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. 1 — ионы  $NbO^+$  ионизации газовой фазы, 2 — термоионы.

предположении остается непонятным, почему этот процесс имеет максимум при температуре 300° С. С другой стороны, обращает на себя внимание факт близкого подобия форм кривых  $I(T)$  для ионов  $O^+$ ,  $NbO_2^+$  и  $NbO^+$ . На основании этого факта можно выдвинуть предположение, объясняющее явление превращения молекулярного кислорода в атомарный на поверхности Nb. Это предположение заключается в следующем. Молекула  $O_2$ , взаимодействуя с поверхностью Nb, образует окисел  $NbO_2$ . Этот окисел частично распадается по схеме  $NbO_2 \rightarrow NbO + O$ , и образующийся атомарный кислород десорбируется в газовую фазу. Таким образом, превращение молекулярного кислорода в атомарный происходит в результате реакции окисления Nb и последующего распада образующегося окислита. Описанные выше эксперименты показывают, что использование мето-

да вторичной ионной эмиссии дает возможность исследовать начальную стадию окисления ниобия. Этот метод был также применен для исследования взаимодействия кислорода с серебром<sup>28</sup> и железом<sup>31</sup>.

В заключение настоящего раздела статьи рассмотрим некоторые критические замечания, которые могут быть сделаны по поводу применения метода вторичной ионной эмиссии к изучению поверхностных процессов.

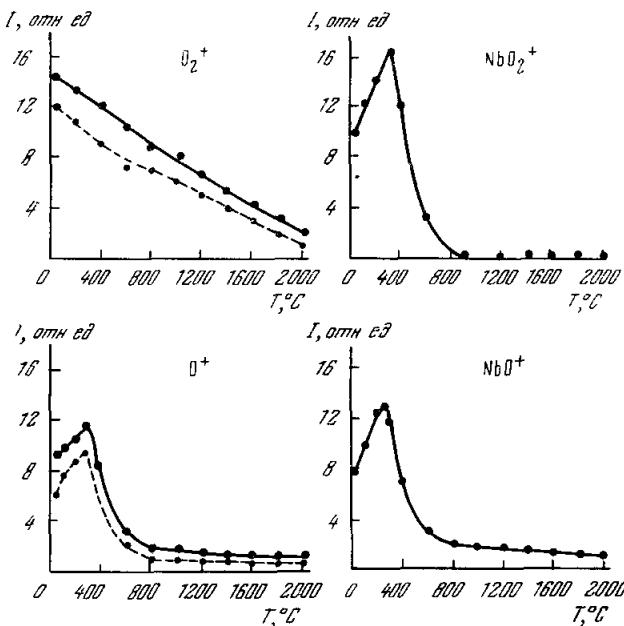


Рис. 18. Зависимости  $I(T)$  для ионов  $O^+$ ,  $O_2^+$ ,  $NbO^+$ ,  $NbO_2^+$ .  
Сплошные кривые для вторичных ионов, пунктирные — для ионов понижации газовой фазы.

Одно из таких замечаний связано с формой кривых  $I(T)$ . Количество вторичных ионов  $N_i$  связано с поверхностной концентрацией частиц  $N$ , из которых они выбиваются соотношением

$$N_i = \alpha_i N, \quad (4)$$

где  $\alpha_i$  — вероятность выбивания ионов. Интерпретация результатов, полученных методом вторичной ионной эмиссии, базируется на предположении о том, что зависимость величины  $N_i$  от температуры связана с зависимостью от температуры поверхностной концентрации  $N$ . Считается, что величина  $\alpha_i$  не зависит от температуры. Если бы эта величина существенно зависела от температуры, то это сильно усложнило бы интерпретацию результатов, полученных методом вторичной ионной эмиссии.

Возникает вопрос о том, в какой мере справедливо предположение о независимости вероятности выбивания ионов от температуры. Прямой ответ на этот вопрос мог бы дать эксперимент, в котором бы одновременно измерялись и количество выбитых вторичных ионов, и поверхностная концентрация частиц, из которых они выбиваются. Эксперимент такого характера довольно труден и еще не производился. Однако есть много экспериментальных данных, которые косвенным образом подтверждают предположение о независимости (или слабой зависимости) вероятности выбивания вторичных ионов от температуры. Случай, когда  $N = \text{const}$ , реализуется для поверхности металла, очищенной от адсорбированных частиц и поверхностных соединений. Такой случай имеет место для Nb,

находящегося в атмосфере остаточного газа в интервале температур 1500—2000° С (см. рис. 5). Как видно из этого рисунка, интенсивность пучка ионов  $\text{Nb}^+$  в указанном интервале температур постоянна, что свидетельствует о постоянстве вероятности их выбивания. Ниже 1500° С на поверхности ниобия появляется окисел  $\text{NbO}$ , из которого также выбиваются ионы  $\text{Nb}^+$ , и интенсивность пучка ионов  $\text{Nb}^+$  начинает изменяться с температурой соответственно изменению покрытия поверхности ниобия окислом  $\text{NbO}$ , что видно из сопоставления кривых  $I(T)$  для ионов  $\text{Nb}^+$  и  $\text{NbO}^+$ . Пример подобного рода дает также кривая  $I(T)$  для ионов  $\text{Mo}^+$ <sup>21,23</sup>. После очистки поверхности молибдена от окислов интенсивность пучка ионов  $\text{Mo}^+$  при дальнейшем повышении температуры перестает изменяться.

Если бы существовала зависимость вероятности выбивания вторичных ионов от температуры, то эта зависимость имела бы монотонный характер, однако есть много случаев, когда кривые  $I(T)$  имеют немонотонный ход, который может быть объяснен только соответствующими изменениями поверхностной концентрации молекул адсорбированных газов и молекул поверхностных соединений. Таковы, например, кривые  $I(T)$  для ионов  $\text{H}_2\text{O}^+$  при окислении аммиака на платине<sup>51</sup>, для ионов  $\text{C}_2^-$  в случае неактивированного катализатора при разложении аммиака<sup>30</sup> (см. рис. 3), для ионов  $\text{H}_2\text{O}^+$  в реакции  $\text{NO} + \text{NH}_3$ <sup>53</sup> и т. д. С другой стороны, в большом числе случаев наблюдается монотонное уменьшение интенсивности пучка вторичных ионов с увеличением температуры мишени, связанное с десорбцией в газовую фазу частиц, ответственных за эмиссию вторичных ионов. Указанные факты позволяют утверждать, что температурная зависимость вероятности выбивания вторичных ионов едва ли может повлиять на выводы, которые делаются на основании формы кривых  $I(T)$ .

Как указывалось выше, при взаимодействии первичного иона с молекулой, находящейся на поверхности металла, выбиваются не только вторичные ионы, соответствующие нерасщепившейся молекуле, но и осколочные ионы, связанные с процессом диссоциации молекулы ударом первичного иона. Возникает вопрос о том, в какой мере процесс диссоциации молекул ударом первичного иона может влиять на интерпретацию результатов, полученных методом вторичной ионной эмиссии. В частности, можно ли однозначно установить происхождение осколочных ионов, имея в виду, что диссоциация адсорбированной молекулы может произойти и за счет действия адсорбционных сил, и эти ионы могут выбываться из осколка молекулы, диссоциированной при адсорбции. В работе<sup>51</sup> указан критерий, с помощью которого можно установить, является ли данный вторичный ион фрагментом более сложной молекулы или его присутствие в масс-спектре связано с существованием на поверхности твердого тела молекулы одинакового с ним состава.

Наконец, следует рассмотреть вопрос о возможном влиянии бомбардировки мишени пучком первичных ионов на протекающие на ее поверхности процессы.

Уменьшение влияния первичного пучка на изучаемые процессы может быть достигнуто путем осуществления следующих условий эксперимента:

- а) выбором химически инертных, слабо адсорбирующихся на поверхности металла частиц первичного пучка,
- б) уменьшением плотности тока бомбардируемых ионов,
- в) уменьшением скорости бомбардирующих ионов,
- г) уменьшением времени действия бомбардирующих ионов на поверхность, т. е. проведением измерений в режиме коротких импульсов тока первичного пучка.

Можно утверждать, что условия, в которых метод вторичной ионной эмиссии применялся к изучению поверхностных процессов (ионы  $\text{Ar}^+$  со скоростью  $3,2 \cdot 10^7 \text{ см/сек}$ , плотность тока  $10^{-8} \text{ а/мм}^2$ , непрерывный режим), не повлияли на течение этих процессов. Это утверждение, например, основано на том, что в случае окисления аммиака на платине кривые  $I(T)$  для вторичных и газовых ионов  $\text{NO}^+$  одинаковы (см. рис. 1 в работе <sup>51</sup>). Легко понять, что изменение скорости окисления аммиака с температурой для той части поверхности катализатора, которая бомбардируется ионным пучком, описывается кривой  $I(T)$  для вторичных ионов  $\text{NO}^+$ . Кривая  $I(T)$  для газовых ионов  $\text{NO}^+$  дает зависимость скорости реакции от температуры катализатора для всей остальной поверхности катализатора, площадь которой была примерно в 50 раз больше, чем площадь катализатора, бомбардируемая ионным пучком. Подобные обстоятельства имели место и для других исследованных реакций, например, при образовании  $\text{N}_2$  в каталитической реакции между окисью азота и аммиаком <sup>53</sup>.

Подводя итог всему, что было изложено в этом разделе настоящей статьи, можно утверждать, что новый метод исследования поверхностных процессов, основанный на использовании явления вторичной ионной эмиссии, дает новую и ценную информацию, и поэтому целесообразно его дальнейшее развитие и усовершенствование с целью последующего применения к широкому кругу адсорбционных, каталитических и коррозионных процессов.

#### б) Ионный микроскоп, основанный на явлении вторичной ионной эмиссии

Вторичные ионы, выбитые с поверхности твердого тела первичным пучком, можно сфокусировать с помощью системы электростатических линз, применяемых в электронных микроскопах, и получить увеличенное изображение поверхности мишени на экране. Полученное изображение будет образовано всеми вторичными ионами. Однако если сфокусированный электростатическими линзами пучок вторичных ионов пропустить через магнитную призму, то можно получить изображение поверхности мишени на экране, образованное ионами определенной массы. Величина массы иона, с помощью которого получается изображение, определяется напряженностью поля магнитной призмы. Изменением направления электрического и магнитного полей можно получить изображение как с помощью положительных, так и отрицательных ионов.

Эта идея была применена в ионном микроскопе, основанном на явлении вторичной ионной эмиссии, построенным во Франции в Национальном институте прикладных наук <sup>63</sup> и на кафедре физики твердого тела Парижского университета <sup>64, 65</sup>. Ниже будет приведено описание ионного микроскопа, осуществленного в Парижском университете.

На рис. 19 приведена принципиальная схема ионного микроскопа, основанного на явлении вторичной ионной эмиссии. Пучок ионов  $\text{Ar}^+$  с энергией 10 кэв падает на поверхность мишени  $M$ . Пучок вторичных ионов, выбитых из мишени, ускоряется и фокусируется электростатической линзой  $L_1$ . В фокусе этой линзы  $C$  расположена диафрагма  $D_1$ . Назначение диафрагмы — уменьшить разброс по составляющей скорости, перпендикулярной к оси пучка, в пучке, прошедшем через диафрагму. Магнитная призма  $P$  служит для выделения из пучка сфокусированных вторичных ионов компоненты с определенной массой. Углы входа пучка в магнитное поле и выхода из него подобраны такими, что имеет место фокусировка краевым магнитным полем по двум направлениям — по направлению напряженности магнитного поля и в направлении ему перпендикулярном. Астигматизм магнитной призмы, возникающий от того, что фокальные точки для этих двух направлений не совпадают, исправляется приложением добавочного электрического поля между сеткой  $S$  и выходной щелью магнитной призмы  $D_2$ . Пучок ионов определенной массы, пройдя через щель  $D_2$ , с помощью электростатической линзы  $L_2$  фокусируется на катод ионно-электронного преобразователя  $K$ . Электростатическая линза  $L_3$  создает с помощью электронов,

выбитых из катода  $K$ , изображение поверхности миниена на флуоресцирующем экране  $\mathcal{E}$ . Через боковое смотровое окно это изображение может быть сфотографировано.

Описанный ионный микроскоп может быть легко превращен в масс-спектрометр, если после щели  $D_2$  поместить цилиндр Фарадея для измерения ионного тока. Именно на таком приборе была выполнена работа<sup>26</sup>.

Ионный микроскоп, основанный на явлении вторичной ионной эмиссии, может быть с успехом использован для исследования неоднородных поверхностей. В качестве иллюстрации возможностей ионного микроскопа авторы работы<sup>64</sup> приводят три снимка поверхности сплава Al — Mg — Si (рис. 20), полученные с помощью ионов  $^{24}\text{Mg}^+$  (1),  $\text{Al}^+$  (2) и  $^{28}\text{Si}^+$  (3). Каждый из этих снимков дает распределение соответствующей компоненты сплава на поверхности образца. Авторы этой работы указывают, что с помощью построенного ими ионного микроскопа можно достигнуть разрешения порядка 0,03 микрона.

Рассмотренная выше конструкция ионного микроскопа, несомненно, окажется очень полезной при изучении адсорбционных и катализитических процессов на неоднородных поверхностях. В частности, можно указать на один очень важный опыт, который можно произвести с помощью такого

ионного микроскопа. Одной из теорий катализа является так называемая теория активных центров. Сущность этой теории заключается в предположении, что катализической активностью обладает не вся поверхность катализатора, а только определенные ее участки — активные центры. Относительно физической природы активных центров нет единого мнения.

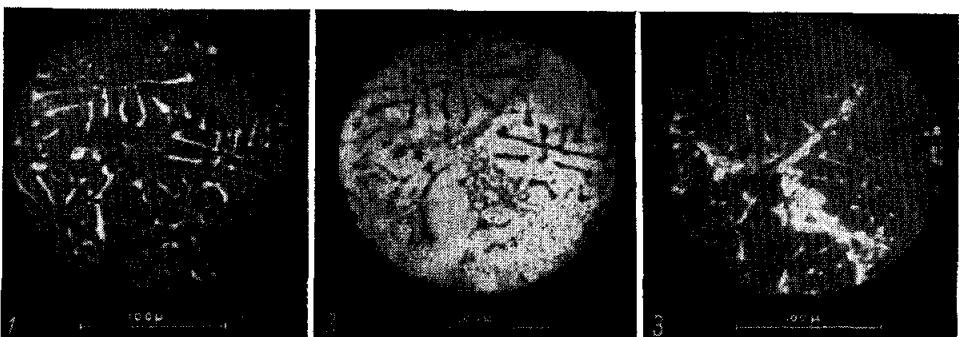


Рис. 19.

Рис. 20.

До сих пор не было дано прямого экспериментального доказательства существования активных центров. С помощью ионного микроскопа, основанного на явлении вторичной ионной эмиссии, можно сделать попытку решить вопрос о существовании активных центров. На примере реакции синтеза аммиака на железе можно пояснить, каким образом можно произвести рассматриваемый опыт. В процессе синтеза аммиака на железе на поверхности катализатора появляются молекулы  $\text{FeN}_2$ , о чем свидетельствует появление эмиссии вторичных ионов  $\text{FeN}_2^+$  (см. рис. 15, 16).

Легко понять, что молекулы  $\text{FeN}_2$  появляются на каталитически активных участках поверхности железа. Если теперь в качестве объекта ионного микроскопа взять железный катализатор и получить снимок его поверхности в процессе синтеза аммиака с помощью ионов  $\text{FeN}_2^+$ , то этот снимок даст распределение по поверхности катализатора участков, обладающих каталитической активностью.

**в) Применение вторичной ионной эмиссии для анализа состава твердых тел**

Наличие ионов вещества твердого тела в составе вторичной ионной эмиссии дает основание для разработки метода анализа твердых тел путем измерения интенсивности пучков этих ионов.

Первая попытка произвести анализ сплава Ge — Si по отношению интенсивностей пучков вторичных ионов  $\text{Ge}^+$  и  $\text{Si}^+$  была сделана в работе<sup>20</sup>. Оказалось, что отношение  $I_{\text{Si}^+}/I_{\text{Ge}^+}$  отличается от концентрации Si в сплаве и зависит от энергии первичных ионов. Этот результат не является удивительным, если учесть, что коэффициенты выбивания ионов  $\text{Ge}^+$  и  $\text{Si}^+$  из сплава Ge — Si могут быть различными, а зависимость их от энергии первичных ионов также может быть неодинаковой.

Некоторые предварительные исследования отношения интенсивностей пучков вторичных ионов компонент бинарных сплавов Cu — Ni и Cu — Al были проведены в работе<sup>26</sup>. Оказалось, что коэффициент выбивания ионов  $\text{Cu}^+$  из сплава Cu — Al в 10 раз больше, чем из сплава Cu — Ni. Автор этой работы также пришел к выводу, что величина  $I_1/I_2$  — отношения интенсивностей пучков вторичных ионов компонент сплава не равна отношению  $S_1/S_2$  концентраций компонент сплава.

Отсутствие равенства величин  $I_1/I_2$  и  $S_1/S_2$  не является препятствием для разработки метода анализа, так как можно заранее построить градиуровочную кривую  $I_1/I_2 = f(S_1/S_2)$  по ряду сплавов с известной концентрацией компонент. Более серьезным затруднением является то, что ионы вещества твердого тела выбиваются не только из его решетки, но и из химических соединений его атомов с молекулами окружающего остаточного газа. Это означает, что в конкретном случае бинарного сплава отношение  $I_1/I_2$  будет зависеть от состояния его поверхности, иначе говоря, от покрытия поверхности молекулами химических соединений атомов сплава с молекулами остаточного газа. Необходимо специальное исследование для выяснения условий (температуры мишени, давления и состава остаточного газа), при которых величина  $I_1/I_2$  будет с достаточной точностью воспроизводиться. Только при этих условиях имеет смысл строить градиуровочную кривую  $I_1/I_2 = f(S_1/S_2)$  для дальнейшего ее использования в аналитических целях. Исследования подобного рода пока еще не были проведены.

Исследование спектра вторичной ионной эмиссии может оказаться перспективным для качественного, а возможно, и количественного определения малых примесей в металлах. Некоторое представление о возможностях метода вторичной ионной эмиссии дает предварительное исследование, проведенное в лаборатории автора настоящей статьи. Исследовалась стальная лента со следующим содержанием примесей: C — 0,39 %, Mn — 0,45 %, Cr — 0,28 %, P — 0,016 %, Si — 0,01 %. В масс-спектре вторичной ионной эмиссии были обнаружены следующие ионы, связанные с наличием примесей в железе:  $\text{C}^+$ ,  $\text{C}^-$ ,  $\text{C}_2^-$ ,  $\text{C}_4^-$ ,  $\text{Mn}^+$ ,  $\text{MnO}^+$ ,  $\text{MnO}^-$ ,  $\text{Cr}^+$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3^+$ ,  $\text{P}^-$ ,  $\text{PO}_2^-$ ,  $\text{PO}_3^-$ ,  $\text{Si}^-$ \*). Определение углерода в железе представляет

\*) Ион  $^{28}\text{Si}^+$  нельзя отделить от ионов  $\text{N}_2^+$  и  $\text{CO}^+$  той же массы. Отрицательный ион массы 28 может принадлежать только кремнию, поскольку ионы  $\text{N}_2^-$  и  $\text{CO}^-$  не стабильны<sup>66</sup>.

трудности, так как ионы  $C^+$ ,  $C_2$ ,  $C_4^-$  выбиваются также из молекул углеводородов, адсорбированных на поверхности железа. Что касается всех остальных примесей, то характеризующие их ионы появились в масс-спектре, так что возможность их качественного обнаружения методом вторичной ионной эмиссии можно считать доказанной. Следует, однако, заметить, что благодаря большому различию в коэффициентах выбивания интенсивность пучков ионов примесей не соответствует их содержанию в материале мишени. Так, например, в исследованной стальной ленте имелась сравнительно большая примесь хрома и небольшая примесь фосфора. Интенсивность же пучка ионов  $Cr^+$  мала, а пучка ионов  $P^-$  значительно больше.

Можно сослаться еще на один опыт, характеризующий возможности метода вторичной ионной эмиссии с точки зрения обнаружения примесей. Исследовалась тонкая пленка селена, испаренная на стеклянную подложку. Селен содержал медь в количестве  $3 \cdot 10^{-4}\%$ . В масс-спектре мишени были обнаружены пучки ионов изотопов меди. При указанных выше условиях был измерен ток ионов  $^{63}Cu^+ \sim 10^{-14} a$ . В случае измерения тока ионов  $^{63}Cu^+$  с помощью ионного счетчика  $^{67}$  можно было бы обнаружить примесь меди в селене с концентрацией по крайней мере на четыре порядка меньшей. Этот пример показывает, что метод вторичной ионной эмиссии при соответствующей его разработке может быть применен для анализа на примеси сверхчистых металлов и полупроводников.

Метод вторичной ионной эмиссии может быть применен и для изотопного анализа образцов. Его возможности в этом отношении исследовались в работах <sup>26, 68</sup>.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хотя исследование явления вторичной ионной эмиссии находится в самом начале и необходимы еще обширные и систематические исследования самого явления, чтобы установить его закономерности и создать его теорию, уже на данном этапе выявились важные возможности применения этого явления в различных областях физики и физико-химии. Особенно важным является применение явления вторичной ионной эмиссии к изучению таких процессов, как адсорбция, катализ и газовая коррозия. Не исключена возможность, что при более глубоком изучении вторичной ионной эмиссии будут найдены новые области применения этого явления.

Все это позволяет надеяться на то, что ближайшие годы будут временем интенсивных исследований явления, рассмотренного в настоящей статье.

Харьковский физико-технический  
институт АН УССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. F. L. Argot, Nature **138**, 162 (1936).
2. F. L. Argot and M. A. Milligan, Proc. Roy. Soc. **A156**, 538 (1936).
3. F. L. Argot, Proc. Roy. Soc. **A158**, 137 (1937).
4. F. L. Argot, Proc. Roy. Soc. **A158**, 157 (1937).
5. F. L. Argot and C. Beckett, Nature **141**, 1011 (1938).
6. F. L. Argot and C. Beckett, Proc. Roy. Soc. **A168**, 103 (1938).
7. R. H. Sloane and R. Press, Proc. Roy. Soc. **A168**, 284 (1938).
8. Б. Л. Грановский, Электрический ток в газе, Гостехиздат, М.-Л., 1952.
9. H. S. W. Massey and E. H. S. Burhop, Electronic and ionic impact phenomena, Oxford, 1952.

10. Ja. M. Fogel, B. T. Nadicto, V. F. Ribalko, R. P. Slabospitsky, I. E. Korobchanskaja and V. I. Shvachko, J. Catalysis 4, № 2, 453 (1965).
11. В. И. Векслер и Г. Н. Шуппене, ЖТФ 23, 1573 (1953).
12. В. И. Векслер и М. Б. Беньяминович, ЖТФ 26, 1671 (1956).
13. И. М. Митрополи и В. С. Гуменюк, ЖЭТФ 32, 214 (1957).
14. И. М. Митрополи и В. С. Гуменюк, ЖЭТФ 34, 235 (1958).
15. Б. В. Панин, ЖЭТФ 41, 3 (1961).
16. W. Walter und H. Hinterberger, Zs. Natur. 18a, 843 (1963).
17. Я. М. Фогель, Р. П. Слабоспицкий и А. Б. Растрепин, ЖТФ 30, 63 (1960).
18. Е. М. Батапов, ФТТ 3, 642 (1961).
19. Е. М. Батапов, ФТТ 4, 1778 (1962).
20. R. E. Honig, J. Appl. Phys. 29, 549 (1958).
21. R. C. Bradley, J. Appl. Phys. 30, 1 (1959).
22. R. C. Bradley, A. Arking and D. S. Beers, J. Chem. Phys. 33, 764 (1960).
23. Я. М. Фогель, Р. П. Слабоспицкий и И. М. Карнаухов, ЖТФ 30, 824 (1960).
24. R. C. Bradley and E. Ruendl, J. Appl. Phys. 33, 880 (1962).
25. V. E. Krohn, J. Appl. Phys. 33, 3523 (1962).
26. J. Guerin, Theses, Paris, Centre D'Orsay, 1963.
27. J. A. McHugh and J. C. Sheffield, J. Appl. Phys. 35, 512 (1964).
28. Я. М. Фогель, Б. Т. Надыкто, В. И. Швачко, В. Ф. Рыбалько, ЖФХ 38, 2397 (1964).
29. Я. М. Фогель, Р. П. Слабоспицкий, А. С. Славный, Радиотехника и электроника 8, 684 (1963).
30. Я. М. Фогель, Б. Т. Надыкто, В. Ф. Рыбалько, Р. П. Слабоспицкий, И. Е. Коробчанская, В. И. Швачко, Кинетика и катализ 5, 154 (1964).
31. В. И. Швачко, Б. Т. Надыкто, Я. М. Фогель, К. С. Гаргер, ДАН СССР 161, 886 (1965).
32. В. И. Швачко, Б. Т. Надыкто, Я. М. Фогель, Г. Н. Картмазов, Б. М. Васютинский, ФТТ 7, 1944 (1965).
33. D. T. Goldmann and A. Simon, Phys. Rev. 111, 289 (1958).
34. R. Bergnard, R. Goutte, C. Guillaud et R. Javelas, C. R. 253, 1047 (1961).
35. В. И. Векслер, ЖЭТФ 38, 324 (1960).
36. R. Goutte, Theses, Lyon, 1959.
37. L. P. Levine and H. W. Beggs, Phys. Rev. 118, 458 (1960).
38. H. E. Stanton, J. Appl. Phys. 31, 678 (1960).
39. Б. В. Панин, ЖЭТФ 42, 313 (1962).
40. F. Kirchneg und A. Benninghoven, Phys. Letts. 8, 193 (1964).
41. A. Benninghoven, Ann. Phys. 15, 113 (1965).
42. У. А. Арифов, А. Х. Аюханов, В. А. Шустров, Р. М. Хасанов, В. И. Полторацкий, ДАН СССР, 155, 306 (1964).
43. Р. И. Гарбер и А. И. Федоренко, УФН 83, 385 (1964).
44. С. Вгине, Zs. Phys. 147, 161 (1957).
45. М. А. Еремеев, ДАН СССР 79, 775 (1951).
46. У. А. Арифов, А. Х. Аюханов, Изв. АН СССР, сер. физ. 20, 1165 (1956).
47. Я. М. Фогель, А. Г. Коваль, Ю. З. Левченко и А. Ф. Ходячих, ЖЭТФ 39, 548 (1960).
48. Д. В. Пилипенко, Я. М. Фогель, ЖЭТФ 48, 404 (1965).
49. R. Bergnard, R. Goutte, C. Guillaud et R. Javelas, Electron Microscopie Conference, vol. 1, pp. C-7, Philadelphia, 1962.
50. В. И. Векслер, Изв. АН Узб. ССР № 4, 34 (1959).
51. Я. М. Фогель, Б. Т. Надыкто, В. Ф. Рыбалько, В. И. Швачко, И. Е. Коробчанская, Кинетика и катализ 5, 496 (1964).
52. Я. М. Фогель, Б. Т. Надыкто, В. И. Швачко, В. Ф. Рыбалько, И. Е. Коробчанская, ДАН СССР 155, 471 (1964).
53. Я. М. Фогель, Б. Т. Надыкто, В. И. Швачко, В. Ф. Рыбалько, И. Е. Коробчанская, Кинетика и катализ 5, 943 (1964).
54. В. И. Швачко, Я. М. Фогель, Кинетика и катализ 7, № 4 (1966).
55. В. И. Швачко, В. Я. Колот, Я. М. Фогель, Кинетика и катализ 7, № 5 (1966).
56. М. И. Темкин и С. Л. Киперман, ЖФХ 20, 151 (1946).
57. T. Nagiuti, N. Takezawa, J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ. 8, 170 (1961).

58. М. И. Темкин, Н. М. Морозов, Е. Н. Шапатина, Кинетика и катализ 4, 260 (1963).
  59. М. И. Темкин, Н. М. Морозов, Е. Н. Шапатина, Кинетика и катализ 4, 565 (1963).
  60. М. И. Темкин, Сб. «Научные основы подбора и производства катализаторов», 46—67, 1964, Новосибирск.
  61. Г. К. Боресков, Кинетика и катализ 6, 366 (1965).
  62. L. L. Barnes, Phys. Rev. 42, 487 (1932).
  63. R. Bernard, R. Goutte, C. Guillaud et R. Javelas, C. R. 246, 2597, (1958).
  64. R. Castaing et G. Slodzian, C. R. 255, 1893 (1962).
  65. P. Кастье и Г. Слодзиан, Радиотехника и электроника 10, 348 (1965).
  66. Я. М. Фогель, В. Ф. Козлов и А. А. Калмыков, ЖЭТФ 36, 1354 (1959).
  67. В. Ф. Козлов, В. Я. Колот, А. Н. Довбня, ПТЭ 6, 81 (1965).
  68. E. A. White, J. C. Sheffield and F. M. Rourke, J. Appl. Phys. 33, 2915 (1962).
-