

УДК 541.183.021+537.534.9

© 1996 г. ИВАНОВ В.П., ТРУХАН С.Н.

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВИМС ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА  
ИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЙ АДСОРБЦИИ СО  
НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ НИКЕЛЕ**

Ионно-индуцированная адсорбция СО ( $\text{Ar}^+$ , 4 кэВ, 4 мкА/см<sup>2</sup>) на поликристаллическом никеле изучена методом вторичной ионной масс-спектрометрии при комнатной температуре и  $P_{\text{СО}} = (1...40) \cdot 10^{-5}$  Па. Определены параметры адсорбции: коэффициент прилипания, сечение ионно-стимулированной десорбции. В рамках модели туннелирования электронов выполнен количественный анализ эмиссии вторичных ионов  $\text{Ni}^+$ . Количественное описание возможно с учетом увеличения площади поверхности благодаря бомбардировке и при условии, что ионно-стимулированная диссоциация СО не приводит к образованию NiO.

Образование вторичных ионов при распылении твердых тел лежит в основе метода вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), который относительно широко используется для анализа поверхностей твердых тел. Именно поэтому понимание механизмов образования зарядового состояния вторичных ионов имеет не только фундаментальный, но и практический интерес. В последнее время, правда, достигнут некоторый прогресс в описании этих процессов на основе модели туннелирования электронов [1–4]. Необходимо заметить, что различают два вида вторично-ионных масс-спектрометров: статический и динамический. В последнем используется довольно интенсивный первичный ионный пучок, который воздействует и на адсорбированный слой, и на исследуемую поверхность твердого тела. Он удобен не только при проведении послойных анализов твердых тел, но и при исследовании процессов ионно-индуцированной адсорбции газов [5].

В настоящей работе решалась задача количественного описания полученных динамическим методом ВИМС результатов по исследованию ионно-индуцированной адсорбции СО на поликристаллическом никеле.

**Методы исследования**

Исследования выполнены на вторично-ионном масс-спектрометре МС7201 с монопольным масс-анализатором. Бомбардировку осуществляли пучком ионов аргона с энергией 4 кэВ и плотностью тока  $J = 4$  мкА/см<sup>2</sup>. Диаметр пучка составлял 2 мм, а угол падения  $\approx 45^\circ$ . Энергетический район регистрируемых ионов составлял 0–3 эВ. Давление остаточных газов в камере масс-спектрометра не превышало  $P = 7 \cdot 10^{-7}$  Па, что обеспечивало проведение адсорбционных экспериментов в условиях динамически чистой поверхности,  $P$  (Па)  $\ll 10^{-6} \cdot J$  (мкА/см<sup>2</sup>) [6].

Поликристаллические образцы никеля чистотой 99,9% представляли собой фольги толщиной 30 мкм, которые очищались в отдельной вакуумной установке путем длительного отжига при 1100 К и кратковременными вспышками до 1300 К. Все эксперименты выполнены при комнатной температуре.

Более подробно методика эксперимента описана в работе [5].

## Результаты и их обсуждение

Выполнены три серии экспериментов по адсорбции СО. В первой серии напуск СО проводили до начала бомбардировки, во второй и третьей сериях – спустя 100 и 200 с. Давление СО при этом варьировалось от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $40 \cdot 10^{-5}$  Па. Различия между результатами этих серий сводятся лишь к кинетике, обусловленной развитием поверхности при бомбардировке и при больших давлениях СО ( $\geq 10 \cdot 10^{-5}$  Па) образованием поверхностных оксидных слоев NiO.

В процессе адсорбции СО в масс-спектрах вторичной ионной эмиссии наблюдаются ионы  $Ni^+$ ,  $Ni_2^+$ ,  $NiCO^+$ ,  $CO^+$ ,  $NiO^+$  и  $C^+$ . На рис. 1 приведены зависимости интенсивностей ионов  $Ni^+$  от дозы бомбардировки при разных давлениях СО, а на рис. 2 – такие же зависимости для ионов  $NiCO^+$ ,  $CO^+$ ,  $NiO^+$  и  $C^+$  при  $P = 40 \cdot 10^{-5}$  Па. Эти данные представлены для случая напуска СО спустя 100 с после начала бомбардировки.

Из рис. 1 и 2 видно, что адсорбция СО вызывает усиление вторичной эмиссии ионов, причем прерывание СО в газовой фазе приводит к ионно-стимулированной десорбции СО и, как следствие, к спаду интенсивностей эмитируемых ионов.

На рис. 3 представлены временные зависимости ионного тока  $NiCO^+$  и  $NiCO^+/Ni^+$ . Необходимо отметить, что в данных экспериментах ионные токи пиков с  $m/z = 86$  ( $NiCO^+$ ) и 58 ( $Ni^+$ ) измеряли поочередно за  $\sim 1,5$  с, но для получения результатов представленных на кривой 1, образец несколько раз убрали из-под пучка на  $\sim 10$  с и затем вновь подвергали бомбардировке. Поскольку давление СО в этих экспериментах варьировали в области  $(1-10) \cdot 10^{-5}$  Па, таких больших экспозиций ( $\geq 3 L$ ) достаточно для получения стационарных покрытий. Для получения данных, представленных на кривой 2, давление СО несколько раз прерывалось.

Значения сечений ионно-стимулированной десорбции ( $\sigma$ ) находили по спаду ионных токов  $NiCO^+$  при прерывании бомбардировки и прерывании напуска СО (кривые 1 и 2 соответственно) из формулы  $I = I_0 \cdot e^{-\sigma J}$ . Значение  $\sigma$ , соответствующее прерыванию напуска СО, равно  $0,8 \cdot 10^{-18}$  м<sup>2</sup>, а в случае прерывания бомбардировки  $\sigma$  изменяется от  $1,5$  до  $1,8 \cdot 10^{-18}$  м<sup>2</sup> по мере увеличения дозы.

Эффект усиления вторичной ионно-ионной эмиссии в процессе адсорбции СО (рис. 1 и 2) можно объяснить в рамках модели туннелирования электронов благодаря увеличению работы выхода с ростом покрытия [1-4], согласно которой ионный ток экспоненциально зависит от работы выхода:

$$I = \exp \{-(IP-\phi)/\epsilon\},$$

где  $IP$  – потенциал ионизации,  $\phi$  – работа выхода,  $\epsilon$  – энергия распыленных частиц.

Интенсивность же ионов никеля, эмитируемого поверхностью  $Ni^+ + CO_{\text{адс}}$ , может быть выражена формулой из двух членов:

$$I(Ni^+) = C\theta Y \cdot \exp\{-(I-\phi^*)/\epsilon\} \cdot \exp(-\delta/\lambda) + C(1-\theta)Y \cdot \exp\{-(I-\phi)/\epsilon\}, \quad (1)$$

где  $C$  – коэффициент пропорциональности,  $Y$  – коэффициент распыления,  $\theta$  – степень заполнения (покрытие),  $\phi$  и  $\phi^*$  – работа выхода электрона с чистой поверхности никеля и поверхности, покрытой адсорбированным СО соответственно. В первом приближении  $\phi^* = \phi + \theta \cdot \Delta\phi$ ,  $\Delta\phi$  – максимальное изменение работы выхода благодаря адсорбции СО.

Первый член в формуле (1) описывает эмиссию ионов никеля с поверхности, покрытой адсорбированным слоем СО, второй – эмиссию с чистой поверхности. Множитель  $\exp(-\delta/\lambda)$  в первом члене характеризует экранировку эмиссии ионов  $Ni^+$  адсорбированным слоем СО, причем  $\delta$  – толщина адсорбированного слоя СО, а  $\lambda$  – глубина выхода ионов. Отличие первого члена от второго в формуле (1) можно выразить экспоненциальным множителем  $\exp(\theta\phi/\epsilon)$ , который с ростом покрытия относительно быстро становится больше второго.

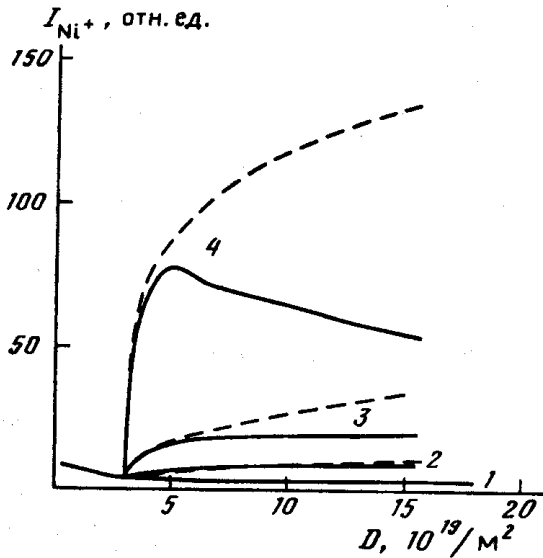


Рис. 1

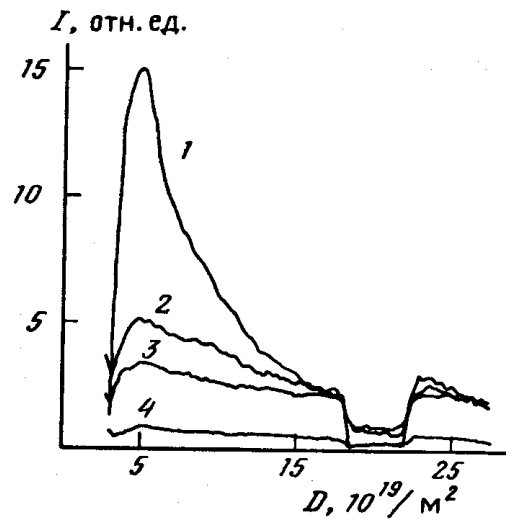


Рис. 2

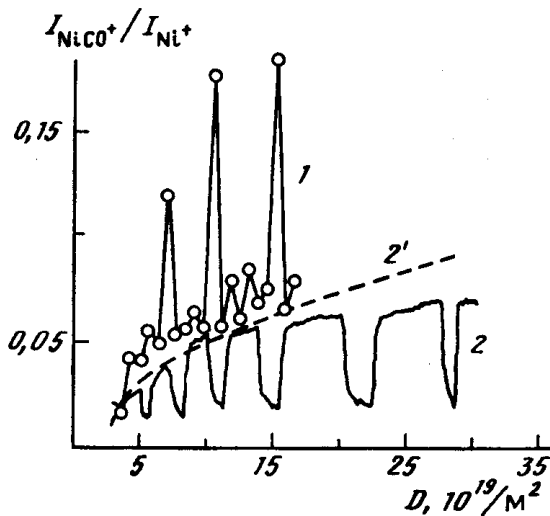


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость интенсивности ионов  $\text{Ni}^+$  от дозы ионной бомбардировки при разных давлениях  $\text{CO}$  (Па): 1 – фоновый уровень –  $5 \cdot 10^{-7}$ ; 2 –  $4 \cdot 10^{-5}$ ; 3 –  $10,0 \cdot 10^{-5}$ ; 4 –  $40 \cdot 10^{-5}$ . Пунктиром проведены расчетные кривые

Рис. 2. Зависимость от дозы ионной бомбардировки ионных токов  $\text{NiCO}^+$  (1),  $\text{CO}^+$  (2),  $\text{NiO}^+$  (3),  $\text{C}^+$  (4) при  $P_{\text{CO}} = 40 \cdot 10^{-5}$  Па

Рис. 3. Зависимость отношения ионных токов  $\text{NiCO}^+/\text{Ni}^+$  (кривые 1 и 2) от дозы ионной бомбардировки: 1 – прерывание бомбардировки, 2 – прерывание  $\text{CO}$  в газовой фазе, 2' – расчетная кривая

В работах [7, 8] найдено, что отношение ионных токов  $\text{NiCO}^+/\text{Ni}^+$  пропорционально степени заполнения  $\vartheta$ . Учитывая этот факт, кинетическое уравнение для ионно-индуцированной адсорбции может быть записано в следующем виде:

$$\frac{d\vartheta \cdot N_C}{dt} = kSP(1 - \vartheta) \cdot (1 + \alpha t^{0,5}) - \sigma J \vartheta N_C / (1 + \alpha t^{0,5}), \quad (2)$$

где  $S$  – коэффициент прилипания,  $P$  – давление (Па),  $k = 2,8 \cdot 10^{22}$  ( $\text{Па}^{-1} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) – число ударов молекул  $\text{CO}$  на  $\text{м}^2$ ,  $\sigma$  – сечение ионно-стимулированной десорбции.

Множитель  $(1 + \alpha t^{0,5})$  в первом члене уравнения (2) описывает увеличение площади поверхности, а множитель  $1/(1 + \alpha t^{0,5})$  во втором члене – уменьшение плотности ионного тока благодаря ионной бомбардировке. В самом деле, удаленный объем металла за малый промежуток времени при распылении со скоростью  $v$  будет равен  $S_0 \cdot v \cdot \Delta t$ , причем  $S_0$  – это исходная площадь. С другой стороны, этот же удаленный объем можно выразить как произведение изменения площади на изменение глубины рельефности –  $\Delta S \cdot \Delta z$ . Изменение глубины рельефности для наших условий травления может быть выражено как  $\Delta(Y \cdot J \cdot t/C)^{0,5}$  [9]. Приравнивая объемы,

получаем, что площадь образца в процессе ионной бомбардировки равна

$$S = S_0 \cdot (1 + \alpha t^{0.5}), \quad (3)$$

где  $\alpha$  – константа.

Как показано в работе [10] в качестве меры шероховатости может служить глубина разрешения, которая для поликристаллических металлов может быть выражена через глубину травления в виде  $\Delta z = 0,86 \cdot z^{0.5}$  (нм) [11]. Найденная для условий эксперимента величина  $\alpha$  составляет  $0,14 \text{ с}^{-0.5}$ . Отметим, что формула (3) справедлива при отсутствии диффузии, т.е. при достаточно низких температурах.

Для времени травления  $> 500 \text{ с}$  можно полагать (с хорошей точностью), что  $d\theta/dt = 0$  и тогда при известном  $N_C$  из уравнения (2) можно определить коэффициент прилипания. В работе [12] для СО, адсорбированного на поликристаллических пленках никеля при комнатной температуре и  $P \leq 10^{-5} \text{ Па}$ , было получено предельное покрытие  $0,7 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$ . Если количество адсорбционных центров для начального момента времени (после  $100 \text{ с}$  бомбардировки) принять равным этому значению и учитывать, что оно возрастает в  $\sim 4$  раза для  $t \approx 500 \text{ с}$ , то коэффициент прилипания составит  $0,65 \pm 0,25$ .

На рис. 1 приведены кривые (пунктирные линии), рассчитанные по формулам (1) – (3). Количественное описание экспериментальных данных в пределах точности  $\sim 20\%$  достигается при следующих значениях параметров: коэффициент прилипания  $S = 0,4$ ; коэффициент сечения ионно-стимулированной десорбции  $\sigma = 9,10^{-15} \text{ см}^2$ ; энергия распыленных молекул  $\epsilon = 0,3 \text{ эВ}$ . Для  $\epsilon > 0,3 \text{ эВ}$  не удастся с приемлемой точностью описать экспериментальные данные.

При проведении расчетов использовались следующие данные:  $I = 7,63 \text{ эВ}$  [13],  $\phi = 5,0 \text{ эВ}$  [13],  $\phi_{\max} = 1,3 \text{ эВ}$  [14],  $\exp(-\delta/\lambda) = 0,52$  [15],  $\epsilon = 0,3 \dots 1,1 \text{ эВ}$  [4],  $Y = 4 \cdot (\cos 45^\circ)^{-1,67}$  [16].

Проведенные расчеты показали, что модель туннелирования электронов может быть использована для количественного описания данных ВИМС, но лишь при условии, что ионный пучок не стимулирует воздействие адсорбированного газа с металлом. В данном случае найдено, что ионно-стимулированная диссоциация СО приводит к образованию NiO при давлении  $\geq 2 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$  и, как следствие, к отклонению расчетных кривых от экспериментальных. Это хорошо видно на рис. 1 для давлений  $4 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$ . Кроме того, для проведения расчетов требуется большое количество данных, которые необходимо измерять в одном эксперименте. Существует пока и некоторый произвол в выборе параметров для экранирования эмиссии адсорбированным слоем СО и величины энергии распыленных частиц. Обусловлено это отсутствием экспериментальных данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 93-03-04821.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yu M.L., Lang N.D. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. P. 127.
2. Yu M.L. // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 40. P. 574.
3. Борисов А.Г., Уразгильдин И.Ф. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1990. Т. 54, № 7. С. 1326.
4. Shenasa M., Lichtman D. // J. Vac. Sci. Tech. 1990. V. A8. P. 2534.
5. Ivanov V.P., Trukhan S.N. // React. Kinet. Catal. Lett. 1995. V. 55. № 1. P. 111.
6. Hoffman S. // Surf. Interface Anal. 1980. V. 2. P. 148.
7. Bordoli R.S., Vickerman J.C., Wolstenholme J. // Surf. Sci. 1979. V. 85. P. 244.
8. Brown A., Vickerman J.C. // Surf. Sci. 1982. V. 117. P. 154.
9. Василюк И.И., Пранявичюс Л.И. // Поверхность. 1991. № 6. С. 140.
10. Kojima I., Fukumoto N., Kurfhashi M. // J. Elect. Spect. Relat. Phenomena. 1990. V. 50. P. 19.
11. Seach M.P., Kuhlein M. // Surf. Sci. 1985. V. 150. P. 273.

12. *Wedler G., Papp H., Schroll G.* // Surf. Sci. 1974. V. 44. P. 463.
13. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Мищенко К.П., Равделя А.А. 1972. Л. Химия.
14. *Niewnhuys B.E.* // Surf. Sci. 1981. V. 105. P. 505.
15. *Pinaeva L.G., Rar A.A., Kalinkin A.V., Zaikovskii V.I., Ivanov V.P., Balzhinimaev B.S.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1990. V. 41. P. 375.
16. *Андерсен Х., Бай Х.* // Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. / Под ред. Берisha Р. М.: Мир, 1984. С. 194.

Институт катализа СО РАН  
им. Г.К. Борескова,  
Новосибирск

Поступила в редакцию  
10.X.95  
Принята в печать  
20.I.96

IVANOV V.P., TRUKHAN S.N.

### THE APPLICATION OF SIMS FOR THE QUANTITATIVE ANALYSIS OF ION-INDUCED CO ADSORPTION ON POLYCRYSTALLINE Ni

Ion-induced CO adsorption ( $\text{Ar}^+$ , 4 keV,  $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) on polycrystalline Ni at room temperature and  $P_{\text{CO}} = (1-40) \cdot 10^{-5}$  Pa has been studied by SIMS. The values of the sticking probability and cross-section of ion-induced CO desorption are measured. The quantitative analysis of the emission of  $\text{Ni}^+$  is fulfilled using an electron tunneling model (ETM). The results showed that the ETM can successfully predict the change in emission of  $\text{Ni}^+$  secondary ions from a polycrystalline Ni surface covered CO with up to a formation NiO due to the ion stimulated CO dissociation.