

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В. Н. КАРАЗІНА
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ НАУКОВИЙ ЦЕНТР
«ХАРКІВСЬКИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

*Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису*

Оксенюк Іван Іванович

УДК 537.534.8;

ДИСЕРТАЦІЯ

**«ВТОРИННА ІОННА МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ ВЗАЄМОДІЇ ВОДНІЮ
З ПОВЕРХНЕЮ ГІДРИДОУТВОРЮЮЧИХ СПЛАВІВ»**

Спеціальність 01.04.20 – фізика пучків заряджених частинок
(Фізико-математичні науки)

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата
фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ І. І. Оксенюк

Науковий керівник: Бобков Валентин Васильович, кандидат фізико-
математичних наук, старший науковий співробітник.

Харків – 2025 р.

АНОТАЦІЯ

Оксенюк І.І. Вторинна іонна мас-спектрометрія взаємодії водню з поверхнею гідридоутворюючих сплавів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.20 «фізика пучків заряджених частинок» – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України; Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» Національної академії наук України, Харків, 2025.

Сплави-накопичувачі водню, наприклад інтерметаліди $TiFe$ і $LaNi_5$, можуть оборотно реагувати з воднем шляхом поглинання атомів водню в ґратку сплаву з утворенням металевого твердого розчину водню або гідридів сплаву. Ця їх властивість може використовуватися для безпечного та зручного зберігання водню з високою об'ємною густиною у формі металогідридів, для сепарації водню із газових сумішей, його компримування та для інших застосувань у галузі водневих енерготехнологій.

Фізико-хімічні процеси на поверхні: дисоціативна адсорбція та асоціативна десорбція молекул водню, а також міграція атомів водню між поверхнею та об'ємом, є критично необхідними стадіями поглинання та вивільнення водню матеріалами-накопичувачами. Можливість та ефективність перебігу цих процесів визначається характеристиками поверхні, зокрема її складом, наявністю та властивостями шару поверхневих сполук, поверхневого оксидного шару. Однак, знання про деталі взаємодії водню з поверхнею сплавів обмежені неможливістю прямого детектування водню традиційними методами аналізу поверхні, як XPS та AES. Аналітичний метод вторинної іонної мас спектрометрії (ВІМС), який базується на аналізі вторинних іонів, що емітуються під дією бомбардування поверхні пучком прискорених первинних іонів, може допомогти з'ясувати деталі процесів взаємодії водню з поверхнею сплавів накопичувачів водню, завдяки його можливостям прямого детектування ізотопів водню із

високою чутливістю, детектування водневмісних сполук, і залежно від режиму аналізу, можливості вибіркового аналізу поверхневих атомних шарів зразка або отримання глибинних розподілів.

Тим не менш, через значну складність процесів взаємодії пучка первинних іонів з поверхнею та процесів утворення вторинних іонів, а також через відсутність в науковій літературі досвіду із застосування ВІМС для аналізу взаємодії водню з поверхнею сплавів-накопичувачів водню, необхідні систематичні дослідження емісії вторинних іонів у присутності водню в різних експериментальних умовах для з'ясування реальних можливостей ВІМС щодо аналізу взаємодії водню з поверхнею гідридоутворюючих сплавів.

У цій дисертаційній роботі викладено результати досліджень вторинної іонної емісії у присутності водню та застосування ВІМС для аналізу взаємодії водню з поверхнею матеріалів-накопичувачів водню. Робота включає:

- експериментальне визначення характеристик емісії вторинних іонів при бомбардуванні пучком первинних іонів аргону в присутності водню у газовій фазі та на поверхні зразків у різних експериментальних умовах;
- з'ясування аналітичних можливостей застосування емісії вторинних іонів (як фізичної основи методу ВІМС) для аналізу процесів та характеристик взаємодії водню з поверхнею матеріалів-накопичувачів водню;
- теоретичне моделювання процесів взаємодії поверхні з воднем в умовах бомбардування поверхні пучком прискорених частинок – в умовах ВІМС-експериментів;
- експериментальне з'ясування характеристик взаємодії водню з поверхнею досліджених зразків гідридоутворюючих сплавів.

У роботі проведено систематичні експериментальні дослідження впливу парціального тиску водню, температури зразків, густини струму пучка первинних іонів на спектри та виходи вторинних іонів для зразків сплавів TiFe, $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$, Zr_2Fe , $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$, $Zr_{65}V_{30}Ti_5$, $LaNi_5$, а також низку додаткових експериментів із зразками нікелю, цирконію та танталу. При дослідженнях зразки бомбардувалися пучком первинних іонів аргону з енергією

12 кеВ при вимірюваннях інтенсивності емісії позитивних вторинних іонів та 20 кеВ при вимірюваннях інтенсивності емісії негативних вторинних іонів. Ефективна щільність струму пучка первинних іонів на поверхні зразків складала до 25 мкА/см². Величина тиску залишкових газів у камері зразка після відкачки та прогріву камери становила $\sim 1-2 \times 10^{-9}$ Торр. Величини парціального тиску газів у камері при вимірюваннях контролювалися за допомогою газового мас спектрометра і декількох датчиків тиску. Система аналізу вторинних іонів складалася із комбінації секторного магнітного аналізатора, секторного енергофільтра, та вторинно-електронного помножувача. Для вимірювань була розроблена електронна система аналого-цифрового перетворення та програмне забезпечення до неї, функціями яких було вимірювання та контроль експериментальних параметрів, автоматизація експериментів та первинна обробка експериментальних даних. Головні здобуті результати досліджень полягають у наступному:

Встановлено, що при бомбардуванні поверхні сплавів прискореними іонами Ar^+ присутність хемосорбованого водню на поверхні сплавів призводить до емісії водневмісних вторинних іонів, узагальнений склад яких $X_n Y_m H_k^\pm$ де X, Y (або Me) – атоми металів-компонентів сплаву, а їх виходи пов'язані з концентрацією водню на поверхні. Вперше показано, що тиск водню, температура зразка та густина струму пучка первинних іонів аргону зазвичай не впливають на зв'язок виходів водневмісних вторинних іонів з концентрацією. Це надає можливість *in situ* досліджувати і характеризувати процеси взаємодії сплавів з воднем, використовуючи емісію таких іонів для контролю концентрації водню на поверхні.

Вперше показано, що із порівняння впливу на інтенсивності емісії водневмісних вторинних іонів декількох різних експериментальних параметрів, зокрема температури зразка та парціального тиску водню, у складі поверхні зразка можна виявляти наявність ділянок поверхні різних металевих фаз присутніх у складі зразка, які відрізняються характеристиками їх взаємодії з воднем та наборами характерних для них вторинних іонів. Склад характерних

вторинних іонів надає інформацію про елементний склад таких фаз, що розширює аналітичні можливості методу ВІМС.

Вперше встановлено, що виходи водневмісних вторинних іонів типів $Me_mH_k^\pm$ в загальному випадку нелінійно залежать від концентрації хемосорбованого водню на поверхні. Виявлено тенденцію збільшення ступеню залежності виходів від концентрації зі збільшенням k , а також, що лінійна залежність від концентрації притаманна лише виходам іонів з $k=1$ при концентраціях водню на поверхні значно менших від насичення. Встановлено, що при емісії іонів $Me_mH_k^\pm$ із різних зразків, які мають метал-компонент Me , можливі k таких іонів однакові і співвідношення їх виходів подібні, однак характеристики залежностей їх виходів від концентрації загалом відрізняються між дослідженими зразками. За отриманими експериментальними даними встановлено, що формування іонів типів $Me_mH_k^\pm$ не може бути однозначно віднесено до котроїсь з двох базових моделей формування поліатомних вторинних іонів: атомно-комбінаційної моделі чи моделі прямої емісії. Ці особливості слід враховувати при ВІМС-аналізі водню на поверхні та у складі металів і сплавів.

Вперше розроблено аналітичну модель, яка описує одночасний комбінований вплив процесів адсорбції, абсорбції, десорбції та іонного бомбардування на концентрацію водню на поверхні. За допомогою розв'язків основного рівняння моделі проведено моделювання покриття поверхні воднем в умовах наближених до експериментальних. Проаналізовано вплив параметрів процесів на покриття у різних умовах для порівняння з експериментальними даними, їх інтерпретації та аналізу. Модель застосовано для визначення кількісних характеристик процесів взаємодії водню зі сплавами $TiFe$ та Zr_2Fe .

За допомогою ВІМС проведено експериментальні дослідження процесів взаємодії водню з поверхнею сплавів, з метою визначення характеристик та параметрів таких процесів.

Вперше встановлено, що імовірність дисоціативної адсорбції водню на поверхні сплавів $TiFe$ та $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$ не залежить від температури у

діапазоні від ~ 300 К до якнайменше 450 К. Вперше виявлено, що окрім хемосорбції водню на поверхні сплавів TiFe, LaNi₅ та Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}, атоми водню також мігрують до обмеженої кількості підповерхневих розташувань. Міграція характеризується наявністю активаційного бар'єру, величина якого найменша для Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}.

Встановлено, що окрім хемосорбції водню на поверхні сплавів Zr₂Fe, Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})₂, Zr₆₅V₃₀Ti₅ відбувається значна абсорбція водню у об'єм цих сплавів. Показано, що підвищення температури сплавів від ~ 300 К до ~ 600 К пришвидшує абсорбцію водню з поверхні у об'єм, а також збільшує ефективність поглинання водню. Вперше показано, що ефективність поглинання водню при ~ 300 К обмежується процесом міграції водню з поверхні до об'єму або процесом його дифузії у приповерхневому об'ємі. Вперше отримана оцінка величини енергії активації $E_a = 0.6$ еВ процесу абсорбції водню з хемосорбційних станів до об'єму для сплаву Zr₂Fe.

Визначено, що істотна десорбція водню з поверхні сплавів TiFe, LaNi₅, Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe₃₇ відбувається при температурах вище ~ 450 К. Для TiFe вперше визначено, що швидкість десорбції відповідає величинам параметрів рівняння Полянї-Вігнера $\nu = 0.49 \div 2.4 \times 10^{14} \text{ c}^{-1}$ та $E_a = 1.6 \div 1.7$ еВ при концентраціях водню на поверхні значно менших від насичення, а при наближенні до насичення величини параметрів залежать від концентрації. Для Zr₂Fe, Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})₂, Zr₆₅V₃₀Ti₅ визначено, що десорбція поглинутого водню відбувається при температурах вище ~ 500 -700 К, залежно від сплаву та кількості поглинутого водню. При максимумі десорбції, швидкість вивільнення водню зі зразків обмежується швидкістю прибуття водню до поверхні. Вперше визначено величину енергії активації $E_a = 1.85$ еВ асоціативної десорбції водню з поверхні сплаву Zr₂Fe при концентраціях водню на поверхні значно менших від насичення.

Проведено ВІМС-дослідження взаємодії кисню з поверхнею сплаву LaNi₅, визначено вплив кисню на інтенсивності емісії вторинних іонів, визначено

характеристики взаємодії сплаву із киснем та впливу кисню на взаємодію поверхні LaNi_5 з воднем.

Вперше за допомогою ВІМС визначено, що результатом взаємодії кисню з поверхнею сплаву LaNi_5 є поступове утворення на поверхні кисневмісної структури, яка включає атоми і La і Ni. Вона характеризується найбільшою концентрацією кисню у зовнішньому атомному шарі поверхні та рівномірним її зменшенням зі збільшенням глибини. Вплив кисню призводить до значних змін спектру та виходів вторинних іонів, які обумовлені як змінами імовірностей іонізації, так і змінами відношення числа атомів кисню до числа атомів металу у складі поверхневої структури. При збільшенні кількості кисню у складі поверхні LaNi_5 спочатку зменшується хемосорбційна ємність поверхні до водню, а при наближенні до насичення поверхні киснем зменшується імовірність дисоціативної адсорбції водню.

З'ясовані закономірності емісії вторинних іонів у присутності водню та розроблена аналітична модель впливу поверхневих процесів та іонного бомбардування на концентрацію водню у складі поверхні розширюють аналітичні можливості методу ВІМС та закладають основу для ВІМС-досліджень взаємодії водню з поверхнею металів та сплавів. Визначені характеристики процесів взаємодії водню з гідридоутворюючими сплавами сприятимуть оптимізації умов їх використання та подальшим розробкам сплавів-накопичувачів водню.

Ключові слова: ВІМС, вторинні іони, вторинна іонна емісія, водень, сплави-накопичувачі водню, поверхня, адсорбція, десорбція, кінетика, геттер, цирконій, LaNi_5 , TiFe , Zr_2Fe .

ABSTRACT

Okseniuk I. I. Secondary ion mass spectrometry of hydrogen interaction with the surface of hydride-forming alloys. – Qualification scientific paper, manuscript.

Thesis for a Candidate degree in Physics and Mathematics, Specialty 01.04.20 – physics of charged particle beams. – V. N. Karazin Kharkiv National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, – National Science Center «Kharkiv Institute of Physics and Technology» of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2025.

Hydrogen-storage alloys, such as the intermetallics TiFe and LaNi₅, can reversibly react with hydrogen by absorbing hydrogen atoms into the alloy lattice with the formation of its solid solution or alloy hydrides. This feature can be used to safe and conveniently store hydrogen with a high volumetric density in the form of metal hydrides, to separate hydrogen from gas mixtures, for non-mechanical hydrogen compression, and for other applications in hydrogen energy technologies.

Physico-chemical processes on the surface: dissociative adsorption and associative desorption of hydrogen molecules, as well as migration of hydrogen atoms between the surface and the volume, are essential stages of hydrogen absorption and release by the storage materials. The possibility and effectiveness of these processes are determined by the characteristics of the surface, in particular its composition, the presence and properties of a surface compounds layer, the surface oxide layer. However, detailed knowledge about the interaction of hydrogen with the surface of alloys is limited by the impossibility of direct detection of hydrogen by the conventional techniques of surface analysis, such as XPS and AES.

Secondary ion mass spectrometry (SIMS), an analytical technique based on the analysis of secondary ions emitted when a surface is bombarded by a beam of accelerated primary ions, can help to clarify the details of hydrogen interaction processes with the surface of hydrogen storage alloys. SIMS capabilities include direct detection of hydrogen isotopes with high sensitivity, detection of hydrogen-containing compounds, and depending on the analysis mode, selective analysis of the surface atomic layers of a sample or obtaining depth profiles.

Nevertheless, due to high complexity of the primary ion beam interaction with the surface and secondary ion formation processes, as well as due to the lack of sufficient literature data on the use of SIMS to analyze the interaction of hydrogen with the surface of hydrogen storage alloys, dedicated systematic research of the secondary ion emission in presence of hydrogen is needed to clarify the actual capabilities of SIMS technique and determine the best practices for such analysis.

This thesis presents the results of studying the secondary ion emission in the presence of hydrogen and the application of SIMS to analyze hydrogen interaction with the surface of hydrogen storage materials. The thesis includes:

- experimental determination of secondary ion emission characteristics during bombardment with an argon ion beam in the presence of hydrogen in the gas phase and on the surface of the samples under different experimental conditions;
- elucidation of the practical analytical capabilities provided by the emission of secondary ions (as the physical basis of the SIMS technique) for analysis of the processes and characteristics of hydrogen interaction with the surface of hydrogen storage materials;
- theoretical modeling of hydrogen interaction processes with the surface under its bombardment by a beam of accelerated particles, i.e. in the conditions resembling the SIMS experiments;
- experimental determination of the actual characteristics of hydrogen interaction with the surface of the studied samples of hydride-forming alloys.

In this work, systematic experimental studies of the effect of hydrogen partial pressure, sample temperature, primary ion beam current density on the spectra and yields of secondary ions with samples of alloys TiFe , $\text{Zr}_{37.7}\text{Ti}_{4.7}\text{Mn}_{20.2}\text{Fe}_{37.4}$, Zr_2Fe , $\text{Zr}(\text{V}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2$, $\text{Zr}_{65}\text{V}_{30}\text{Ti}_5$, LaNi_5 , as well as additional experiments with samples of nickel, zirconium, and tantalum were performed.

During the experiments, the samples were bombarded with Ar^+ ions of 12 keV when measuring the emission intensity of positive secondary ions and 20 keV for negative ones. The effective current density of the primary ion beam on the surface of the samples was up to $25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. The residual gas pressure in the sample chamber

was $\sim 1-2 \times 10^{-9}$ Torr. The partial pressures of various gases in the chamber were measured using a gas mass spectrometer and several pressure sensors. The secondary ion analysis system included a sector magnetic analyzer, a sector energy filter, and a secondary electron multiplier. For the measurements, an ADC system and specialized software were developed, the functions of which were measurement and control of the experimental parameters, automation of the experiments, and initial processing of the experimental data. The main results of the studies are the following:

It is found that under Ar^+ bombardment, the presence of chemisorbed hydrogen on the surface of alloys leads to the emission of hydrogen-containing secondary ions, the generalized composition of which is $X_n Y_m H_k^\pm$ where X, Y (or Me) are atoms of metal components of an alloy. The yields of these ions are primarily related to the hydrogen concentration on the surface. It is shown for the first time that hydrogen pressure, alloy sample temperature, and primary ion beam current density generally do not affect the relationship of hydrogen-containing secondary ion yields with the concentration. This provides a possibility to study and characterize the interaction processes of alloys with hydrogen in situ, using the emission of such ions to monitor the hydrogen concentration on the surface.

It is shown for the first time that from a comparison of the influence of several different experimental parameters on the emission intensity of hydrogen-containing secondary ions, namely the sample temperature and the hydrogen pressure, it is possible to detect the presence of surface areas of various metal phases present in the sample constitution, which differ in their interaction characteristics with hydrogen and have different sets of characteristic polyatomic secondary ions. The atomic composition of the characteristic secondary ions provides information about the elemental composition of such phases. This finding expands the analytical capabilities of the SIMS technique.

For the first time, it is determined that the yields of hydrogen-containing secondary ions of the $\text{Me}_m \text{H}_k^\pm$ types in general nonlinearly depend on the concentration of chemisorbed hydrogen on the surface. A tendency to increase the degree of concentration dependence of the yields with increasing k is found, while the

linear dependence on concentration is inherent only to the yields of the ions with $k=1$ and only at hydrogen concentrations far from saturation. It is found that for the $\text{Me}_m\text{H}_k^\pm$ ions emitted from different samples that have the same metal-component Me, the possible k of such ions are the same and the ratios of their yields are similar, but the characteristics of the dependence of their yields on hydrogen concentration generally differ between the studied samples. According to the obtained experimental data, the formation of $\text{Me}_m\text{H}_k^\pm$ ions cannot be unambiguously attributed to one of the two basic models of the formation of polyatomic secondary ions: the atomic-combination model or the direct emission model. These results should be taken into account during SIMS-analysis of hydrogen on the surface and in the composition of metals and alloys.

For the first time, an analytical model was developed that describes the simultaneous influence of the processes of adsorption, absorption, desorption, and ion bombardment on the concentration of hydrogen on the surface. Using the solutions of the main model equation, a simulation of the hydrogen surface coverage was carried out under conditions resembling the experimental ones. The influence of process parameters on hydrogen coverage in various conditions was analyzed and compared with experimental data, to assist with its interpretation and analysis. The model was used to determine the quantitative characteristics of hydrogen interaction processes with TiFe and Zr_2Fe alloys.

For the first time, using SIMS, it is determined that the probability of dissociative adsorption of hydrogen on the surface of TiFe and $\text{Zr}_{37.7}\text{Ti}_{4.7}\text{Mn}_{20.2}\text{Fe}_{37.4}$ alloys does not depend on the temperature in the range from ~ 300 K to at least 450 K. It is found that in addition to hydrogen chemisorption on the surface of TiFe, LaNi_5 and $\text{Zr}_{37.7}\text{Ti}_{4.7}\text{Mn}_{20.2}\text{Fe}_{37.4}$ alloys, hydrogen atoms also migrate to a limited number of subsurface locations. The migration is characterized by an activation barrier, which is the smallest for $\text{Zr}_{37.7}\text{Ti}_{4.7}\text{Mn}_{20.2}\text{Fe}_{37.4}$.

It is found that, in addition to hydrogen chemisorption on the Zr_2Fe , $\text{Zr}(\text{V}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2$, $\text{Zr}_{65}\text{V}_{30}\text{Ti}_5$ alloys, there is a significant hydrogen absorption into the volume of these alloys. Increasing the temperature of the alloys from ~ 300 K to ~ 600

K accelerates the absorption of hydrogen from the surface into the volume and increases the absorption effectiveness. For the first time, it is shown that the effectiveness of hydrogen absorption at ~300 K is limited by the process of hydrogen migration from the surface to the volume or the process of its diffusion in the near-surface volume. The estimate of the activation energy $E_a=0.6$ eV of the hydrogen absorption process (chemisorbed to solid solution transition) was obtained for Zr_2Fe .

It is determined that significant hydrogen desorption from the surface of the TiFe, $LaNi_5$, $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$ alloys occurs at temperatures above ~450 K. For TiFe, it is determined for the first time that the desorption rate corresponds to the parameters of the Polanyi-Wigner equation $v = 0.49 \div 2.4 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ and $E_a = 1.6 \div 1.7$ eV at hydrogen surface concentrations far from saturation. At concentrations approaching saturation the parameters values depend on the concentration. For Zr_2Fe , $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$, $Zr_{65}V_{30}Ti_5$, the desorption of absorbed hydrogen occurs at temperatures above ~500-700 K, depending on the alloy and the amount of absorbed hydrogen. At the desorption maxima, the rate of hydrogen release from the samples is limited by the rate of its arrival from bulk to the surface. For the first time, the activation energy $E_a = 1.85$ eV of hydrogen associative desorption from the surface of Zr_2Fe is determined at hydrogen surface concentrations far from saturation.

It is determined that when oxygen interacts with the $LaNi_5$ alloy, an oxygen-containing structure is formed on the surface. The structure includes both La and Ni. Its formation is accompanied by significant changes in the spectra and yields of secondary ions. This structure is characterized by the highest oxygen concentration in the outermost surface atomic layers and its uniform decrease with increasing depth. An increase in the amount of oxygen in the surface composition initially reduces the hydrogen chemisorption capacity of the surface (site blocking), whereas oxygen contents near the saturation drastically reduce the probability of hydrogen dissociative adsorption.

Key words: SIMS, secondary ions, secondary ion emission, hydrogen, hydrogen storage alloys, surface, adsorption, desorption, kinetics, getter, zirconium, $LaNi_5$, TiFe, Zr_2Fe .

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у періодичних наукових виданнях в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

статті в наукових фахових виданнях України, що входять до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science

1. Litvinov V. A., **Okseniuk I. I.**, Shevchenko D. I., Koppe V. T., Bobkov V. V., Chornous V. M. SIMS study of the surface of TiFe hydride forming alloy. *Ukrainian Journal of Physics*. 2017. Vol. 62, № 3. P. 195–201. <https://doi.org/10.15407/ujpe62.03.0195> (Особистий внесок здобувача: участь у плануванні та проведенні експериментів, обробці та аналізі експериментальних даних, обговоренні та інтерпретації результатів) (Видання входить до переліку фахових видань України категорії «А» та наукометричних баз Scopus та Web of Science, квартиль Q4)
2. Litvinov V. A., **Okseniuk I. I.**, Shevchenko D. I., Bobkov V. V. SIMS study of the surface of lanthanum-based alloys. *Ukrainian Journal of Physics*. 2017. Vol. 62, № 10. P. 845–857. <https://doi.org/10.15407/ujpe62.10.0845> (Особистий внесок здобувача: участь у плануванні та проведенні експериментів, обробці та аналізі експериментальних даних, обговоренні та інтерпретації результатів) (Видання входить до переліку фахових видань України категорії «А» та наукометричних баз Scopus та Web of Science, квартиль Q4)
3. Litvinov V. A., **Okseniuk I. I.**, Shevchenko D. I., Bobkov V. V. Secondary-ion mass spectrometry study of LaNi₅-hydrogen-oxygen system. *Ukrainian Journal of Physics*. 2021. Vol. 66, № 8. P. 723–735. <https://doi.org/10.15407/ujpe66.8.723> (Особистий внесок здобувача: участь у плануванні та проведенні експериментів, обробці та аналізі експериментальних даних, обговоренні та інтерпретації результатів) (Видання входить до переліку фахових видань України категорії «А» та наукометричних баз Scopus та Web of Science, квартиль Q3)
4. Litvinov V. O., **Okseniuk I. I.**, Shevchenko D. I., Bobkov V. V. Sputtering of

- Oxides from LaNi₅ Surface. *East European Journal of Physics*. 2021. № 3. P. 30–36. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2021-3-04> (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обробці та аналізі експериментальних даних, обговоренні та інтерпретації результатів) (Видання входить до переліку фахових видань України категорії «А» та наукометричних баз Scopus та Web of Science, квартиль Q4)
5. **Okseniuk I. I.**, Litvinov V. O., Shevchenko D. I., Afanasieva I. O., Bobkov V. V. A Simplistic Analytical Model for Hydrogen Surface Coverage under the Influence of various Surface-related Processes and Ion Bombardment. *East European Journal of Physics*. 2024. Vol. 2. P. 99–110. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2024-2-08> (Особистий внесок здобувача: розробка моделі, виконання розрахунків, моделювання та аналізу, планування та проведення експериментів, обробка та аналіз експериментальних даних, інтерпретація результатів, підготовка матеріалів до публікації, написання статті) (Видання входить до переліку фахових видань України категорії «А» та наукометричних баз Scopus та Web of Science, квартиль Q3)
- статті в зарубіжних спеціалізованих виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science*
6. **Okseniuk I.**, Shevchenko D. SIMS studies of hydrogen interaction with the TiFe alloy surface: hydrogen influence on secondary ion yields. *Surface Science*. 2022. Vol. 716. A. 121963. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2021.121963> (Особистий внесок здобувача: планування та проведення експериментів, обробка та аналіз експериментальних даних, інтерпретація результатів, підготовка матеріалів до публікації, написання статті) (країна видання: Нідерланди, входить до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science, квартиль Q2)
7. **Okseniuk I. I.**, Litvinov V. O., Shevchenko D. I., Vasilenko R. L., Bogatyrenko S. I., Bobkov V. V. Hydrogen interaction with Zr-based getter alloys in high vacuum

conditions: In situ SIMS-TPD studies. *Vacuum*. 2022. Vol. 197. A. 110861. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110861> (Особистий внесок здобувача: планування та проведення експериментів, обробка та аналіз експериментальних даних, інтерпретація результатів, підготовка матеріалів до публікації, написання статті) (країна видання: Сполучене Королівство Великобританія, входить до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science, квартиль Q1)

**Тези доповідей на наукових конференціях та школах які засвідчують
апробацію матеріалів дисертації:**

8. **Okseniuk I. I.**, Litvinov V. A., Koppe V. T., Shevchenko D. I., Bobkov V. V. The study of surface of alloys for hydrogen storage by SIMS. *International Young Scientists Forum on Applied Physics «YSF 2015»*: IEEE Proceedings, Dnipropetrovsk, Sept. 29 – Oct. 2, 2015. P.1. /ISBN 978-1-4673-6977-0, <https://doi.org/10.1109/YSF.2015.7333250> (Форма участі: усна доповідь) (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментів, обробці експериментальних даних, обговоренні та інтерпретації результатів, підготовка матеріалів та презентація результатів)
9. Літвінов В. О., Коппе В. Т., Шевченко Д. І., Бобков В. В., **Оксенюк І. І.** Дослідження поверхні гідридоутворюючого сплава TiFe методом ВІМС у вакуумі та в атмосфері водню. *XIII конференція з фізики високих енергій, ядерної фізики та прискорювачів* : Тези доп., м. Харків, 16–20 берез. 2015 р. С. 66. (Форма участі: усна доповідь) (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментів, обробці експериментальних даних, обговоренні та інтерпретації результатів, підготовці матеріалів до публікації, презентація результатів)
10. **Оксенюк І. І.**, Літвінов В. О., Шевченко Д. І., Бобков В. В. Вторинно-іонні мас-спектрометричні дослідження гідрування сплава-накопичувача водню на основі La. *XIV конференція з фізики високих енергій, ядерної фізики та*

- прискорювачів : Тези доп., м. Харків, 22–25 берез. 2016 р. С. 68. (Форма участі: усна доповідь) (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментів, обробці експериментальних даних, обговоренні та інтерпретації результатів, підготовці матеріалів до публікації, презентація результатів)*
11. Litvinov V. A., **Okseniuk I. I.**, Shevchenko D. I., Bobkov V. V. The studies of surfaces of hydride-forming TiFe and LaNi₅ alloys by SIMS. *13th Kudowa Summer School “Towards Fusion Energy” : proceedings, Kudowa-Zdrój, Jun. 13–17 2016. P. 88. (Форма участі: усна доповідь) (Особистий внесок здобувача: участь у плануванні та проведенні експериментів, обробці експериментальних даних, обговоренні та інтерпретації результатів, підготовка матеріалів до публікації, презентація результатів)*
 12. **Оксенюк І. І.**, Літвінов В. О., Шевченко Д. І., Бобков В. В. Дослідження поверхні гетерного сплаву Zr₂Fe при взаємодії з воднем методом ВІМС. *XV конференція з фізики високих енергій, ядерної фізики та прискорювачів : Тези доп., м. Харків, 21–24 берез. 2017 р. С. 33. (Особистий внесок здобувача: участь у плануванні, проведення експериментів, обробка та аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні та інтерпретації результатів, підготовка матеріалів до публікації, презентація результатів)*
 13. **Оксенюк І. І.**, Літвінов В. О., Шевченко Д. І., Бобков В. В. Дослідження кінетики процесів взаємодії водню з гетерним сплавом Zr₂Fe методом ВІМС. *Міжнародна конференція молодих учених і аспірантів «ІЕФ 2017» : Матеріали міжнар. конф., м. Ужгород, 23–26 трав. 2017 р. С. 52–55. (Форма участі: усна доповідь)(Особистий внесок здобувача: планування та проведення експериментів, обробка та аналіз експериментальних даних, інтерпретація результатів, підготовка матеріалів до публікації, презентація результатів)*
 14. **Оксенюк І. І.**, Літвінов В. О., Шевченко Д. І., Бобков В. В. Дослідження процесів взаємодії кисню з поверхнею сплава-накопичувача водню LaNi₅. *XVII Конференція з фізики високих енергій та ядерної фізики : Тези*

- доп., м. Харків, 26–29 берез. 2019 р. С. 49. (Форма участі: усна доповідь) *(Особистий внесок здобувача: участь у плануванні та проведенні експериментів, обробці експериментальних даних, обговоренні та інтерпретації результатів, підготовка матеріалів до публікації, презентація результатів)*
15. Літвінов В. О., **Оксенюк І. І.**, Шевченко Д. І., Бобков В. В. ВІМС дослідження взаємодії сплава TiFe з киснем. *XVIII Конференція з фізики високих енергій та ядерної фізики* : Тези доп., м. Харків, 24–27 берез. 2020 р. С. 107. (Форма участі: усна доповідь) *(Особистий внесок здобувача: участь у плануванні та проведенні експериментів, обробці експериментальних даних, обговоренні та інтерпретації результатів, підготовка матеріалів до публікації, презентація результатів)*
16. **Оксенюк І. І.**, Літвінов В. О., Шевченко Д. І., Бобков В. В. Емісія вторинних іонів з поверхні сплавів за наявності хемосорбованого водню. *XIX Конференція з фізики високих енергій та ядерної фізики* : Тези доп., м. Харків, 24–27 берез. 2021 р. С. 98. (Форма участі: усна доповідь) *(Особистий внесок здобувача: участь у плануванні та проведенні експериментів, обробка та аналіз експериментальних даних, інтерпретація результатів, підготовка матеріалів до публікації, презентація результатів)*
17. **Оксенюк І. І.**, Літвінов В. О., Шевченко Д. І., Бобков В. В. Концентрація адсорбату під впливом розпилення іонним бомбардуванням та інших процесів. *Міжнародна конференція «Ужгородська школа з атомної фізики та квантової електроніки»* : Матеріали міжнар. конф., м. Ужгород, 26–27 трав. 2022 р. С. 67–71. (Форма участі: усна доповідь) *(Особистий внесок здобувача: участь у плануванні та проведенні експериментів, обробці експериментальних даних, обговоренні та інтерпретації результатів, розробка математичної моделі, проведення розрахунків та аналізу, підготовка матеріалів до публікації, презентація результатів)*
18. **Оксенюк І. І.**, Літвінов В. О., Шевченко Д. І., Бобков В. В. Аналітична модель зв'язку поверхневої концентрації водню із різними процесами в

умовах ВІМС-вимірювань. *XX Конференція з фізики високих енергій та ядерної фізики* : Тези доп., м. Харків, 2022 р. С. 47. (Форма участі: публікація тез) *(Особистий внесок здобувача: участь у плануванні та проведенні експериментів, обробці експериментальних даних, обговоренні та інтерпретації результатів, розробка математичної моделі, проведення розрахунків та аналізу, підготовка матеріалів до публікації, презентація результатів)*

19. **Okseniuk I. I.**, Litvinov V. O., Bobkov V. V. Detection of alloys constitution heterogeneity by SIMS analysis of their interaction with hydrogen. *XXI conference of high energy physics and nuclear physics* : Abstracts of reports, Kharkiv, Mar. 21–24 2023. P. 120. (Форма участі: усна доповідь) *(Особистий внесок здобувача: участь у плануванні та проведенні експериментів, аналіз експериментальних даних, інтерпретація результатів, підготовка матеріалів до публікації, презентація результатів)*

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	21
ВСТУП.....	22
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	30
1.1. Вторинна іонна емісія та вторинна іонна мас спектрометрія.....	30
1.1.1. Метод ВІМС.....	30
1.1.2. Розпилення та інші ефекти іонного бомбардування	31
1.1.3. Характеристики вторинної іонної емісії.....	35
1.1.4. Моделі іонізації вторинних іонів	43
1.1.5. Емісія поліатомних вторинних іонів	44
1.1.6. Застосування ВІМС для аналізу водню.....	54
1.2. Сплави-накопичувачі водню	60
1.2.1. Основи взаємодії водню з матеріалами-накопичувачами водню	60
1.2.2. Роль кисню у складі поверхні сплаву LaNi_5	63
1.3. Висновки до розділу 1	64
РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОБЛАДНАННЯ, МЕТОДИКА ВИМІРЮВАНЬ ТА ПІДГОТОВКА ЗРАЗКІВ.....	65
2.1. Обладнання та деталі роботи вторинно-іонного мас-спектрометра, бомбардування, розпилення зразків.....	65
2.2. Система аналого-цифрового перетворення	72
2.3. Методика визначення масових чисел	73
2.4. Вимірювання та визначення величин інтенсивностей емісії ВІ	75
2.5. Досліджені зразки та їх підготовка	76
2.6. Похибки вимірювань.....	78
2.7. Висновки до розділу 2	79
РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ ТИСКУ ВОДНЮ, ТЕМПЕРАТУРИ ТА ГУСТИНИ СТРУМУ ПУЧКА ПЕРВИННИХ ІОНІВ НА ІНТЕНСИВНОСТІ ЕМІСІЇ ВТОРИННИХ ІОНІВ В УМОВАХ СТАЦІОНАРНОЇ ДИНАМІЧНОЇ РІВНОВАГИ.....	80
3.1. Результати для сплаву TiFe	80
3.2. Результати для сплаву Zr_2Fe	90
3.3. Результати для сплаву $\text{Zr}(\text{V}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2$.....	97

3.4. Результати для сплаву $Zr_{65}V_{30}Ti_5$	106
3.5. Результати для сплаву $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$	117
3.6. Результати для сплаву $LaNi_5$	125
3.7. Загальні закономірності впливу наявності та кількості водню на поверхні досліджених сплавів на емісію вторинних іонів.	136
3.8. Висновки до розділу 3	145
РОЗДІЛ 4 АНАЛІЗ ПРОЦЕСІВ ВЗАЄМОДІЇ ВОДНЮ ЗІ СПЛАВАМИ ...	147
4.1. Аналітична модель впливу процесів взаємодії водню з поверхнею та іонного бомбардування на покриття поверхні воднем в умовах ВІМС аналізу	147
4.2. Процеси взаємодії водню зі сплавом $TiFe$	153
4.3. Процеси взаємодії водню зі сплавом Zr_2Fe	168
4.4. Процеси взаємодії водню зі сплавом $LaNi_5$	176
4.5. Процеси взаємодії водню зі сплавом $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$	178
4.6. Процеси взаємодії водню зі сплавом $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$	180
4.7. Процеси взаємодії водню зі сплавом $Zr_{65}V_{30}Ti_5$	184
4.8. Загальні закономірності взаємодії водню з дослідженими сплавами	187
4.9. Висновки до розділу 4	194
РОЗДІЛ 5 ВЗАЄМОДІЯ КИСНЮ З ПОВЕРХНЕЮ СПЛАВУ $LaNi_5$ ТА ЙОГО ВЛИВ НА ВЗАЄМОДІЮ СПЛАВУ З ВОДНЕМ	196
5.1. Вплив кисню на інтенсивності емісії вторинних іонів зі сплаву $LaNi_5$. 196	
5.2. Взаємодія кисню з поверхнею сплаву $LaNi_5$	201
5.3. Вплив кисню на взаємодію сплаву $LaNi_5$ з воднем.	206
5.4. Висновки до розділу 5	209
ВИСНОВКИ	210
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	214
ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	258

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ВІЕ	вторинна іонна емісія
ВІМС	вторинна іонна мас спектрометрія
ПІ	первинні іони
ВІ	вторинні іони
ВВІ	водневмісні вторинні іони
НВІ	негативні вторинні іони
ПВІ	позитивні вторинні іони
$I, I_{ВІ}$	інтенсивність емісії вторинних іонів
$I_{ВВІ}$	інтенсивність емісії водневмісних вторинних іонів
j_p	густина струму пучка первинних іонів
j_{nom}	густина струму пучка первинних іонів, що зазвичай використовувалась в експериментах
Me	метал-компонент сплаву\зразка
TPD (TDS)	термодесорбційна спектрометрія
SEM	скануюча електронна мікроскопія
ЕДРС	енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія

ВСТУП

Актуальність теми. Перспективи використання водню як енергоносія або палива вимагають вирішення завдання його накопичення та зберігання. Зокрема, водень можна зберігати у формі твердого тіла - оборотних металогідридів, де атоми водню вбудовані в кристалічну ґратку металу або сплаву. Перевагами такого зберігання є висока об'ємна густина накопиченого водню, що може значно перевищувати густина зрідженого водню, а також низький тиск, безпечність та довготривала стабільність зберігання.

Фізико-хімічні процеси на поверхні матеріалу-накопичувача: дисоціативна адсорбція та асоціативна десорбція молекул водню, а також поверхнево-об'ємні переходи атомів водню є критично необхідними етапами поглинання та вивільнення водню матеріалом-накопичувачем. Можливість та ефективність перебігу цих процесів визначається характеристиками поверхні, зокрема її складом. Покриття поверхні сполуками з киснем, зокрема оксидним шаром, зазвичай перешкоджає реакції металів та сплавів з воднем. Для ефективного протікання дисоціативних та асоціативних процесів поверхня має бути активованою. Водночас активована поверхня, може втратити здатність взаємодії з воднем, що спричиняє зниження кінетичних характеристик матеріалу-накопичувача в наслідок взаємодії із газами, які можуть бути домішками у водні.

Визначення деталей та механізмів впливу поверхневих сполук, складу поверхні на її взаємодію з воднем вимагає досліджень аналітичними методами, що дозволяють вибірково характеризувати саме поверхню та її склад. Вторинна іонна мас спектрометрія (ВІМС) є високочутливим методом аналізу поверхні, який базується на мас-спектрометричному аналізі вторинних іонів (ВІ), що емітуються з поверхні при її бомбардуванні пучком прискорених первинних іонів (ПІ). Важливою перевагою методу ВІМС, серед інших методів аналізу конденсованих об'єктів, є можливість безпосереднього виявлення та розрізнення ізотопів водню з високою чутливістю, зокрема у складі зовнішнього атомного шару поверхні, який є визначальним для процесів адсорбції та десорбції. Крім того, виявлення та аналіз багатоатомних ВІ із воднем теоретично може надати

інформацію про специфіку хімічних зв'язків водню із елементами складу досліджуваного зразка на його поверхні та в приповерхневих шарах.

Нещодавні дослідження також показали, що проведення ВІМС-аналізу у атмосфері водню може допомогти покращити аналітичні можливості цього методу, зокрема розділення за глибиною шарів різного складу та визначення елементного складу зразків. Тим не менш, значна складність і труднощі передбачення деталей явища вторинної іонної емісії (ВІЕ), яке лежить в основі ВІМС, обумовлюють потребу у дослідженні ВІЕ у присутності водню та емпіричного з'ясування можливостей та особливостей застосування ВІМС для аналізу взаємодії водню зі сплавами. Опубліковані дотепер роботи у наукових виданнях налічують лише декілька статей, які розглядають застосування ВІМС для *in situ* аналізу взаємодії водню з металами. Зокрема практично немає робіт, що досліджують вплив водню на ВІЕ та робіт присвячених систематичному застосуванню ВІМС для дослідження процесів та характеристик взаємодії водню зі сплавами-накопичувачами водню. Вирішенню цих проблем присвячена ця дисертаційна робота.

Таким чином, дослідження, проведені у дисертаційній роботі, є **актуальними** для розуміння процесів взаємодії пучків заряджених частинок з твердим тілом та для розвитку аналітичних можливостей методу ВІМС щодо аналізу взаємодії водню з металами та сплавами, що становить прикладне застосування іонних пучків у розвитку водневих енерготехнологій.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано в науково-дослідній проблемній лабораторії іонних процесів імені Я. М. Фогеля у навчально-науковому інституті «Фізико-технічний факультет» Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна відповідно до тематичних планів фундаментальних та прикладних науково-дослідних робіт, зокрема, «Експериментальне та теоретичне дослідження динаміки процесів іонного та електромагнітного опромінення поверхні багатокомпонентних фізичних об'єктів» (№ держреєстрації:

0115U000472 2015–2017 рр., № держреєстрації: 0118U002030, 2018–2020 рр.), «Створення вакуумно-плазмового технологічного комплексу та вимірювальних приладів широкого застосування» (№ держреєстрації: 0117U004856, 2017–2019 рр.), «Формування функціональних покриттів із заданими фізичними властивостями на створеному універсальному вакуумно-плазмовому технологічному комплексі.» (№ держреєстрації: 0120U102301, 2020-2022 рр.), «Експериментальні дослідження електромагнітного випромінювання вторинних частинок при взаємодії іонних пучків з поверхнею багатокомпонентних об'єктів» (№ держреєстрації: 0122U001661, 2022–2023 рр.), «Радіаційна безпека при перевезенні відпрацьованого ядерного палива та поводженні з радіоактивними відходами на АЕС України», (№ держреєстрації: 0123U101904 2023–2024 рр.). У цих роботах здобувач був задіяний як виконавець.

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є визначення фізичних закономірностей вторинної іонної емісії при бомбардуванні поверхні пучком прискорених іонів у присутності водню, а також визначення закономірностей та характеристик процесів взаємодії водню з поверхнею сплавів-накопичувачів водню, застосовуючи метод ВІМС. Для досягнення поставленої мети передбачено вирішення таких основних **завдань**:

1. Визначити вплив водню на емісію ВІ низки гідридоутворюючих сплавів, вивчити склад спектрів водневмісних ВІ. Дослідити вплив на характеристики емісії ВІ парціального тиску водню над поверхнею зразків, температури зразків, густини струму пучка первинних іонів. Визначити особливості емісії ВІ, що можуть використовуватись для аналізу взаємодії водню з матеріалами-накопичувачами водню.
2. Розробити аналітичну модель процесів взаємодії водню з поверхнею в умовах бомбардування пучком первинних іонів при ВІМС-аналізі, знайти та проаналізувати розв'язки основного рівняння моделі.
3. Визначити характеристики процесів взаємодії водню з поверхнею досліджених зразків, зокрема процесів адсорбції, десорбції, переходу-

поглинання водню з поверхневих адсорбованих станів до об'єму сплавів, користуючись результатами експериментів в умовах стаціонарної динамічної рівноваги та додатково проведеними експериментами.

4. Визначити вплив кисню на характеристики емісії ВІ з поверхні сплаву LaNi_5 . Застосовуючи ВІМС з'ясувати особливості взаємодії кисню з поверхнею сплаву LaNi_5 та визначити вплив кисню на взаємодію поверхні сплаву з воднем.

Об'єкт дослідження: закономірності емісії вторинних іонів з поверхні досліджуваних сплавів-накопичувачів водню при бомбардуванні пучком прискорених первинних іонів за різних експериментальних умов.

Предмет дослідження: вплив експериментальних параметрів, наявності та кількості водню чи кисню на поверхні досліджуваних зразків на характеристики емісії вторинних іонів; використання їх емісії, як основи методу ВІМС, для визначення процесів та характеристик взаємодії водню з гідридоутворюючими сплавами.

Методи дослідження. При виконанні роботи були використані добре апробовані експериментальні, аналітичні та обчислювальні методи фізики пучків заряджених частинок. Вторинна іонна мас спектрометрія (ВІМС) – високочутливий метод дослідження поверхні конденсованих речовин, що використовує пучки прискорених іонів. Для ідентифікації типів вторинних іонів застосовувалися відомі співвідношення розповсюдженості та мас ізотопів. Для аналізу процесів на поверхні також застосовувалися аналітичні підходи методу термодесорбційної спектрометрії (ТДС\TPD). Для моделювання процесів, апроксимації виміряних експериментальних даних та при їх обробці застосовувалися методи аналітичного та числового розв'язання диференціальних рівнянь та систем рівнянь. Зразки гідридоутворюючих сплавів додатково досліджувалися за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), енерго-дисперсійної спектрометрії (ЕДРС), рентгеноструктурного аналізу (ХРД) із застосуванням приладів JEOL JSM-840, JEOL JSM-7001F, Shimadzu XRD 6100.

Наукова новизна одержаних результатів викладених в дисертації полягає в

наступному:

1. Вперше з'ясовано, що виходи водневмісних вторинних іонів пов'язані у першу чергу з концентрацією хемосорбованого водню на поверхні і що парціальний тиск водню, температура зразків та густина струму пучка первинних іонів зазвичай не впливають на цей зв'язок. Це надає можливість *in situ* досліджувати і характеризувати процеси взаємодії водню з поверхнею сплавів методом ВІМС у різних експериментальних умовах.
2. Вперше показана можливість виявлення гетерогенності фазового складу досліджених сплавів та елементного складу фаз спираючись на ВІМС-аналіз взаємодії зразків сплавів з воднем.
3. Вперше визначено характеристики емісії водневмісних вторинних іонів у широкому діапазоні поверхневих концентрацій водню та співставлено їх з теоретичними моделями формування поліатомних вторинних іонів.
4. Вперше розроблено та застосовано аналітичну модель, яка описує комбінований вплив процесів адсорбції, абсорбції, десорбції, та бомбардування пучком прискорених іонів на концентрацію водню у складі поверхні.
5. Вперше визначено характеристики елементарних процесів взаємодії водню з поверхнею досліджених сплавів-накопичувачів водню: адсорбції, міграції водню від поверхні в глибину, десорбції. Визначено низку кількісних характеристик таких процесів, зокрема величини енергії активації десорбції молекул водню $E_a = 1.6 \div 1.7$ еВ для сплаву TiFe та $E_a = 1.85$ еВ для Zr_2Fe , величину енергії активації абсорбції водню з поверхні до об'єму $E_a = 0.6$ еВ для сплаву Zr_2Fe .
6. Вперше за допомогою ВІМС визначено, що при взаємодії кисню зі сплавом $LaNi_5$ на його поверхні утворюється кисневмісна структура, яка включає атоми і La і Ni. Її утворення супроводжується значними змінами спектру та виходів вторинних іонів. За допомогою ВІМС показано, що збільшення кількості кисню у складі поверхні $LaNi_5$ призводить до зниження її хемосорбційної ємності та зниження імовірності хемосорбції молекул водню.

Практичне значення одержаних результатів. Визначені у роботі характеристики емісії ВІ з поверхонь у присутності водню, а також розроблена аналітична модель, що описує вплив елементарних процесів на концентрацію водню на поверхні в умовах ВІМС вимірювань, є вагомим внеском до розвитку методу ВІМС. Зокрема ці результати покращують аналітичні можливості та достовірність ВІМС-аналізу з воднем на поверхні чи у складі зразків, а також *in situ* ВІМС-аналізу взаємодії водню з гідридоутворюючими матеріалами.

Розроблена аналітична модель, окрім її прямого призначення для опису процесів на поверхні за участі водню в умовах ВІМС-вимірювань, може бути використана як основа для розвитку моделей, що описують водень на поверхнях, які контактують з плазмою в пристроях керованого термоядерного синтезу. Це є можливим, оскільки такі умови, як наявність ізотопів водню у газовій фазі, з якою контактує поверхня, та бомбардування поверхні високоенергетичними частинками, є спільними між ВІМС-вимірюваннями та пристроями керованого термоядерного синтезу.

Визначені характеристики взаємодії водню з дослідженими гідридоутворюючими сплавами, окрім уточнення уявлень та розуміння процесів, які протікають за участі поверхні, дозволять оптимізувати умови експлуатації цих сплавів (абсорбції та десорбції водню), та можуть допомогти з вибором оптимально сплаву для певних заданих умов, а також спрямувати зусилля подальших розробок матеріалів-накопичувачів водню. Відповідно, ці результати сприятимуть розвитку металогідридних технологій зберігання та процесингу водню, сприятимуть впровадженню відновлюваної водневої енергетики взамін використання викопного вуглецевого палива.

Особистий внесок здобувача. Всі отримані в дисертаційній роботі результати здобуто за особистої участі автора. Здобувач приймав безпосередню участь у підготовці та проведенні експериментів, обробці експериментальних даних, інтерпретації та обговоренні здобутих результатів, аналізі джерел наукової літератури за темою досліджень, підготовці та написанні наукових статей [1–7] та доповідей на наукових конференціях [8–19].

Здобувач особисто розробив електронне обладнання та програмне забезпечення для модернізації та автоматизації експериментальної установки та для автоматизації вимірювань, розробив низку модифікацій іонно-оптичних систем експериментальної установки. У роботах [5–7,12,13,16–19] здобувач особисто виконував як постановку, так і проведення експериментів, вимірювань і розрахунків, виконував обробку, аналіз та інтерпретацію результатів, а також підготовку матеріалів до публікації (написання текстів статей, тез, доповідей). У роботах [1–4,8–11,14,15] здобувач особисто виконував проведення експериментів, вимірювань, первинну обробку експериментальних даних та приймав участь у підготовці та постановці експериментів, у обговоренні та інтерпретації результатів.

Апробація результатів дослідження. Основні результати дисертації представлені, обговорені та отримали позитивну оцінку на наступних наукових конференціях, школах і семінарах: International Young Scientists Forum on Applied Physics “YSF 2015”, Sept. 29 – Oct. 2, 2015, Dnipropetrovsk, Ukraine; 13th Kudowa Summer School "Towards fusion energy", June 13–17, 2016, Kudowa-Zdrój, Poland; Міжнародн. конф. молодих учених і аспірантів, «ІЕФ 2017», трав. 23–26, 2017, Ужгород, Україна; Міжнародна конференція «Ужгородська школа з атомної фізики та квантової електроніки», трав. 26–27, 2022, Ужгород, Україна; XIII–XV, XVII–XXI Конференції з фізики високих енергій та ядерної фізики, бер.16–20, 2015, бер. 22–25, 2016, бер. 21–24, 2017, бер. 26–29, 2019, бер.24–27, 2020, бер. 24–27, 2021, серп. 3–4, 2022, бер. 21–24, 2023, Харків, Україна.

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковано в 19 наукових роботах, з них 5 статей [1–5] у наукових фахових виданнях України, що включені до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science із квантилем Q3-Q4 за Scimago Journal & Country Rank, 2 статті [6,7] у періодичних наукових виданнях інших держав із квантилем Q2-Q1 за Scimago Journal & Country Rank, що також включені до зазначених наукометричних баз, а також 12 тез доповідей на міжнародних і вітчизняних наукових конференціях та школах [8–19].

Структура дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел і одного додатку. В дисертації налічується 263 сторінки. Основна частина дисертації налічує 135 сторінок основного тексту та 57 сторінок, які повністю зайняті рисунками та таблицями. Робота загалом налічує 99 рисунків та 5 таблиць. Список використаних літературних джерел налічує 372 найменування на 44 сторінках.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Вторинна іонна емісія та вторинна іонна мас спектрометрія

Під вторинною іонною емісією (ВІЕ) маються на увазі явища утворення та випромінювання атомних або поліатомних частинок у зарядженому стані при бомбардуванні поверхонь конденсованих твердих або рідких [20] речовин первинними частинками: зазвичай позитивно або негативно зарядженими атомами, молекулами чи кластерами, але іноді, і нейтральними частинками (методика FAB). Слід зауважити, що емісія іонів у наслідок бомбардування електронами [21] в літературі частіше описується терміном електронно-стимульована десорбція (ЕСД). ВІЕ була відкрита в 1910 році Томсоном [22], проте систематичні дослідження ВІЕ почалися в 60-ті роки ХХ століття з усвідомленням можливості її застосування для проведення аналізу методом мас спектрометрії [23]. Одночасно з дослідженнями ВІЕ у Європі та США її дослідження розпочалися і в Україні, в Харкові, групою Я. М. Фогеля [24].

1.1.1. Метод ВІМС

Метод вторинної іонної мас спектрометрії (ВІМС), що базується на ВІЕ, знайшов багато успішних і унікальних застосувань. Це елементний та ізотопний аналіз неорганічних та органічних речовин із високою чутливістю [25–30], геохімічний та геохронологічний аналіз [31], визначення розподілів елементів, ізотопів, молекул та хімічних сполук за глибиною у зразку, розподілів по поверхні та 3-х вимірних розподілів [32–35], визначення наявності та розподілу молекул у біологічних об'єктах [36]. Методика статичної ВІМС [37,38] знайшла застосування для аналізу складу поверхневих моношарів та для *in situ* вивчення різних фізичних та хімічних процесів, що відбуваються на поверхнях та у тонкоплівкових системах [39–41].

Через необхідність розпилення досліджуваного зразку прискореними первинними частинками для здійснення ВІЕ та мас спектрометричного аналізу вторинних іонів (ВІ), ВІМС, формально, є деструктивним методом аналізу. Відповідно до кількості деструкції, що завдається поверхні бомбардуванням

первинними частинками, Беннінгховен запропонував [42,43] класифікацію режиму ВІМС-аналізу, при якому пошкодження поверхні не перевищують «статичного ліміту» ($\leq 10\%$), як «статичну» ВІМС, де величини доз бомбардування первинними складають не більше 10^{13} іонів/см². Тоді як режим аналізу з перевищенням статичного ліміту класифікуються як «динамічна» ВІМС [37].

Розвиток обладнання, техніки вимірювань, а також розширення області застосування ВІМС-аналізу викладено у оглядових статтях [35,44–46] та виданнях [47–51], тоді як найбільш недавні та актуальні особливості приладів та методики розглянуті у роботах [32,33,52–64].

Аналітичні можливості приладів ВІМС, а також відповідність/оптимізація для різних застосувань ВІМС, забезпечуються насамперед системою аналізу ВІ, яка включає збір, формування пучка, транспорт, розділення за масою та детектування ВІ, а також системою пучка первинних іонів (ПІ), яка включає джерело ПІ та обладнання для формування характеристик пучка ПІ, необхідних для задач аналізу. Системи аналізу ВІ зазвичай базуються на одному з трьох типів мас аналізаторів (що відрізняються за принципом розділення ВІ за масами): магнітних, квадрупольних та часо-прольотних (ToF). Системи або «колони» ПІ у ВІМС-приладах виконують функцію генерування ПІ, формування необхідних параметрів пучка ПІ, а у сучасних приладах зазвичай включають декілька іонних джерел для генерації різних типів ПІ у відповідності до типу системи аналізу ВІ та задач аналізу.

1.1.2. Розпилення та інші ефекти іонного бомбардування

Для здійснення емісії зарядженої вторинної частинки з поверхні необхідна пряма або опосередкована передача цій частинці певного імпульсу, спрямованого від поверхні, а також енергії, необхідної для подолання сил зв'язків з поверхнею. Це реалізується як процес розпилення (або десорбції у разі молекул). Процеси набуття заряду вторинною частинкою, по суті є процесами електронного обміну і часто розглядаються відокремленими від процесів розпилення, які традиційно розглядаються в термінах атомістичних концепцій

[48]. Окремий розгляд розпилення та іонізації обумовлений різними величинами характерного часу протікання електронних та атомних процесів, а також неефективністю прямої передачі кінетичної енергії між електронами та ядрами атомів. Для повноцінного опису ВІЕ необхідні знання про механізми як розпилення, так і іонізації.

Фізичне розпилення – це явище, у якому мікроскопічні частинки матеріалу викидаються з його поверхні внаслідок бомбардування його енергійними частинками плазми чи газу [65]. Основною величиною, що характеризує фізичне розпилення [66] є коефіцієнт (або вихід) розпилення Y , який визначається як середня кількість атомів, що видаляються з поверхні речовини однією бомбардуючою частинкою. Найкраще дослідженим є розпилення металів іонами інертних газів та іонами водню. Загалом, коефіцієнти розпилення можуть змінюватися від нуля до 10^4 , але їх типові значення 1–5 при енергіях бомбардування порядку кеВ. Винятком є найлегші іони, для яких коефіцієнт розпилення становить 10^{-2} – 10^{-1} .

Величини Y залежать від кінетичної енергії бомбардуючих іонів, їх маси, кута падіння, від маси атомів мішені, кристалічності мішені, орієнтації кристалографічних осей та поверхневої енергії зв'язку. Проте вони, як правило, майже не залежать від температури мішені. Експериментальні дані щодо ефективності розпилення для різних умов та комбінацій матеріалів мішеней та бомбардуючих іонів зібрані в роботах [67–69].

Залежно від співвідношення параметрів бомбардуючих частинок і речовини мішені, режими розпилення, у міру зростання кількості залучених атомів, і відповідно, складності процесів, найчастіше групують переважно до трьох концепцій [70], що схематично зображено на Рис. 1.

Режим одиночного вибивання Рис. 1.1а реалізується при не дуже високих енергіях, малих масах бомбардуючих частинок та при бомбардуванні під нахилом. Теоретичні та напівемпіричні підходи до описання цього режиму розпилення розглянуті у роботах [71–74].

У режимі лінійних каскадів Рис. 1.1b, які утворюються при зіткненнях між падаючою частинкою і атомами мішені, атоми віддачі мають достатню енергію для генерації ще одного або декількох поколінь таких атомів віддачі.

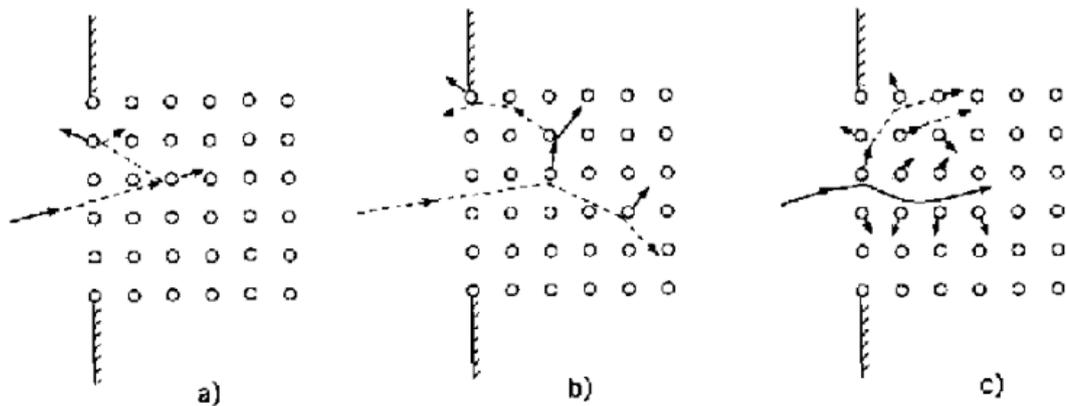


Рис. 1.1 Схематична ілюстрація трьох режимів фізичного розпилення твердого тіла [70].

Концентрація атомів, що набули руху у каскаді, передбачається досить малою настільки, щоб зіткнення між двома або більше рухомими атомами відбувалися лише зрідка і ними можна було знехтувати. Типовий діапазон енергій бомбардуючих частинок 1-100 кеВ. Режим лінійних каскадів зазвичай є домінуючим при бомбардуванні металів та напівпровідників одиночними частинками маса яких є порівняною з масою атомів мішені.

При аналітичному підході, лінійний каскад можна описувати лінеаризованим рівнянням переносу типу рівняння Больцмана. Коефіцієнт розпилення [75] описується як,

$$Y = \alpha \left(\frac{M_2}{M_1}, \theta_0, E \right) \left(\frac{dE}{dx} \right)_n \frac{\Gamma_m}{8(1-2m)} \frac{1}{NC_m U^{1-2m}}, \quad (1.1)$$

де $(dE/dx)_n$ – гальмування при пружних зіткненнях, при помноженні на безрозмірний коефіцієнт α – представляє величину енергії розсіяної на одиницю глибини мішені. Величина α визначається величинами: M_2/M_1 – відношення маси частинок мішені до маси частинок, що бомбардують, кута бомбардування θ_0 , і енергії E бомбардуючих частинок. Відношення після гальмування характеризує

властивості мішені і включає ефективну планарну енергію зв'язку частинок поверхні U , концентрацію атомів N , параметри m і C_m , що залежать від обраного перерізу, а також безрозмірну величину Γ_m , що залежить від m . Розподіл частинок за кутами та енергією, розпилених у результаті вибивання в лінійних каскадах, характеризується розподілом Томпсона [76]:

$$Y(\theta, \varepsilon) d^2\Omega d\varepsilon \sim \frac{\varepsilon}{(\varepsilon + U)^{3-2m}} \cos\theta d^2\Omega d\varepsilon, \quad (1.2)$$

де ε та θ енергія та кут між нормаллю до поверхні та напрямком руху розпиленних частинок. Важливими наслідками з виразу (1.2) є наявність максимуму у розподіленні за кінетичною енергією при $\varepsilon \approx U/2$, а також асимптотичного спаду $\sim \varepsilon^{-2}$ при малих значеннях m . Це багаторазово порівнювалося з експериментальними результатами [75,77]. Для більш точного опису каскадного та одиночного розпилення найчастіше застосовуються напівемпіричні та статистичні числові моделі [78–80].

Піковий режим або режим нелінійних каскадів (Рис. 1.1с) характеризується залученням в рух значної частини атомів в області потрапляння первинної частинки. Взаємодія в основному відбувається між атомами, що рухаються, і носить колективний характер. Переважання даного режиму проглядається при високих енергіях (>100 кеВ), при великих масах частинок, що бомбардують, при бомбардуванні поліатомними частинками, при малих енергіях зв'язку між частинками мішені і порівняно великій їх масі [81]. Піковий режим асоціюється з високим коефіцієнтом розпилення, формуванням кратерів на поверхні [82], емісією багатоатомних кластерів [83]. Для його описання запропоновано ряд механізмів і моделей: із термодинамічним підходом [84,85], механіко-гідродинамічним підходом [86–88], моделі ударної хвилі або імпульсу тиску [89–92].

Окрім безпосередньо розпилення, тобто видалення частинок з поверхні мішені при бомбардуванні прискореними іонами, необхідно відзначити, що бомбардування спричиняє модифікацію багатьох аспектів стану поверхні мішені. Важливість цього полягає не стільки у тому, що модифікація може впливати на

розпилення, а в тому, що у результаті змінюється стан та характеристики поверхні об'єкту, що має істотне практичне значення під час аналізу з використанням іонного бомбардування. Результати досліджень, присвячених цим проблемам, розглядаються у роботах [48,66,75,77,93–98]. Серед можливих модифікацій слід відзначити імплантацію бомбардуючих частинок у мішень, продукування дефектів кристалічної ґратки, їх накопичення і можливу аморфізацію [99], деструкцію молекулярної структури молекул, які складають поверхню [55,100,101], іонне перемішування, переважне розпилення компонентів [93,95–98], розвиток рельєфу поверхні [102–105].

1.1.3. Характеристики вторинної іонної емісії

ВІЕ розширено розглядається у виданнях та роботах [48,49,51,106–115]. Головною характеристикою ВІЕ, що визначила практичне застосування цього явища як основи ВІМС, є безсумнівно склад спектру ВІ. Оскільки ВІ є іонізованою фракцією розпиленої матерії мішені, що бомбардується, а розпилення відбувається переважно з поверхневих шарів мішені [116,117], то загальний склад спектрів ВІ визначається першочергово складом поверхневих шарів мішені із урахуванням можливостей іонізації, збереження заряду, а також стабільності утворених іонів протягом часу, необхідного для детектування детектором мас спектрометра.

У складі ВІ (одно- чи полі-атомних) можуть бути усі хімічні елементи, однак негативні ВІ (НВІ) можуть формуватися лише для елементів, або багатоатомних комплексів, для яких існують достатньо стабільні конфігурації із приєднаним «зайвим» електроном.

У типових мас спектрах ВІ моноелементних об'єктів - металів або напівпровідників, зазвичай присутні атомні та кластерні іони відповідного елементу, іони можливих домішкових елементів присутніх у складі зразка, а також елементів, що потрапляють до складу поверхні шляхом адсорбції молекул, присутніх у газовій фазі у вакуумній камері зі зразком, таких як H_2O , H_2 , N_2 , CO , O_2 , CO_2 . Наявність домішкових елементів зазвичай супроводжуються емісією як атомарних ВІ домішок так і поліатомних ВІ основного компоненту X зразка з

атомами домішок, наприклад X_nH^+ , X_nO^+ . При бомбардуванні складних (з декількома елементами) речовин, спостерігаються також гетероатомні ВІ. При іонному бомбардуванні молекулярних речовин у спектрах можуть бути присутніми ВІ фрагментів молекул, цілих молекул, кластерів молекул.

Окрім «дійсних» ВІ, згенерованих розпиленням поверхні, у вимірних мас спектрах можуть спостерігатися також оборотнорозсіяні первинні іони [118–120] та іони утворені з газової фази [118,121] шляхом обміну зарядом між молекулами або атомами у газовій фазі та первинним іоном [122,123].

Наступною важливою характеристикою ВІЕ є виходи ВІ, або коефіцієнти ВІЕ. Аналогічно до коефіцієнта розпилення (англ. sputtering yield), коефіцієнт ВІЕ (англ. ion yield) визначається як середня кількість ВІ, що емітується у результаті удару одного первинного іона. Оскільки при бомбардуванні навіть номінально моноелементних об'єктів зазвичай емітується декілька видів ВІ, а у ВІМС вимірюються інтенсивності ВІ присутніх спектрі, а не повний їх вихід, то доречно розглядати парціальні виходи ВІ. У диференціальній формі, яка передбачає наявність залежності від енергії ВІ та від напрямку їх розпилення, можна записати:

$$K_i(\varepsilon, \theta) = Y_i(\varepsilon, \theta)P_i(\varepsilon, \theta), \quad (1.3)$$

де K_i - величина виходу іонів типу i , енергія іонів ε , та полярний кут напрямку емісії до нормалі θ , Y - коефіцієнт розпилення та P - імовірність іонізації ВІ i -го типу.

Відокремлений розгляд розпилення та іонізації може не бути фізично коректним у певних випадках, проте більшість наявних моделей ВІЕ (окрім термодинамічної [124]) передбачає саме такий підхід. Також експериментальні дослідження показали, що зарядовий стан III не має істотного впливу на ВІЕ, а залежності виходів атомарних ВІ від параметрів бомбардування (енергії, кута та виду іонів пучка III) досить прямо корелювали із залежностями коефіцієнта розпилення. Це дозволило вважати, що етапи розвитку каскаду які передують моменту розпилення не є визначальними для іонізації [49,112].

Для виходів ВІ різних елементів, як для інтегральних (коефіцієнтів ВІЕ), так і для відносних, характерна дуже значна варіація [109,125–128], яка меншою мірою обумовлена різницею у коефіцієнтах розпилення і більшою мірою - різницею у імовірностях іонізації. На Рис. 1.2 наведено залежність відносних коефіцієнтів чутливості RSF від атомного номера елемента для ПВІ та НВІ, при аналізі цих елементів у якості імплантованої домішки у кремній та при бомбардуванні первинними іонами кисню або цезію. Величини відносних коефіцієнтів чутливості зворотно пропорційні виходам відповідних елементів і при вимірюваннях визначаються відповідно [128] як:

$$RSF = \rho_i \frac{\gamma_m}{\gamma_i}, \quad (1.4)$$

де γ_i - виміряна інтенсивність емісії ВІ домішкового елемента, γ_m - виміряна інтенсивність емісії ВІ матриці, ρ_i - концентрація елемента домішки.

Величини відносних виходів ВІ варіюються у діапазоні семи порядків для ПВІ та п'яти порядків для НВІ. Виходи ПВІ є найбільшими для лужних металів і найменшими для інертних газів. Для вимірних величин виходів ПВІ різних елементів загалом існує значна кореляція з величиною енергії іонізації елементів (Рис. 1.3). Для НВІ також існує кореляція відносних виходів із величинами спорідненості до електрона, енергії іонізації, та електронегативності відповідних елементів [129] - Рис. 1.4. Для значної частини елементів кореляції відносних виходів ВІ апроксимуються експоненціальними функціями від відповідних параметрів.

Для виходів ВІ також є характерними значні «матричні ефекти»: виходи ВІ елемента залежать не тільки від його властивостей та концентрації у складі, а й від виду, складу та інших характеристик матеріалу (матриці), де цей елемент знаходиться [48]. До матричних ефектів також відносять нелінійні залежності виходів від концентрації [130]. Зокрема відомим є ефект підвищення виходів ПВІ через присутність кисню у складі поверхні та ефект підвищення виходів НВІ через присутність цезію у складі поверхні [112]. Порівняння величин виходів атомних ПВІ в умовах чистої поверхні із виходами у присутності кисню для ряду елементів наведено на Рис. 1.5. Зміни виходів на 1-3 порядки є типовим для

металів та напівпровідників при привнесенні у склад поверхні лужних металів, кисню або галогенів металів [49],[61],[131]. Вплив наявності та концентрації цезію на виходи ВІ найчастіше пов'язується із локальною або глобальною зміною роботи виходу електронів з поверхні, величина якої знижується додаванням лужних металів [132–134]. Це детально розглядається Віттмаком [133].

Розподілення ВІ за енергією та кутами емісії відіграють важливу роль при з'ясуванні механізмів емісії ВІ, а також при оптимізації конструкції ВІМС-приладів для досягнення високих аналітичних характеристик. Щодо розподілень ВІ за кінетичною енергією, добре встановленим фактом для атомарних ВІ, що емітуються при іонному бомбардуванні металів та напівпровідників [70,135–137], є наявність досить широких енергорозподілень, де найбільші величини кінетичної енергії можуть сягати сотень (наприклад [118,120,138,139]) або навіть тисяч [111,140] еВ. Великі величини кінетичних енергій ВІ свідчать, що саме фізичне розпилення призводить до емісії таких ВІ. Експериментальні дослідження розподілень ВІ за кінетичною енергією відзначають (за рідкісними винятками [111,141]) наявність низькоенергетичного максимуму - найчастіше у інтервалі енергій 1-20 еВ: наприклад [118,120,135,138,139,142,143]. У деяких із таких робіт виявлено наявність у енергорозподіленнях іще й високоенергетичних піків або інших особливостей у діапазоні енергій порядку 10^2 еВ [111,140,141,143,144]. Інтерпретуються такі високоенергетичні особливості певними деталями атомних зіткнень при розпиленні [119,145], а також особливостями процесів іонізації [111,141,144]. Низькоенергетичні піки у розподіленнях ВІ за кінетичною енергією за порядком величини енергії припадають на діапазон, що містить пік розподілення для розпилених атомів згідно теорії Зігмунда-Томпсона [75,76], однак на фактичне положення також впливає залежність імовірності іонізації від кінетичної енергії та особливості методики вимірювань.

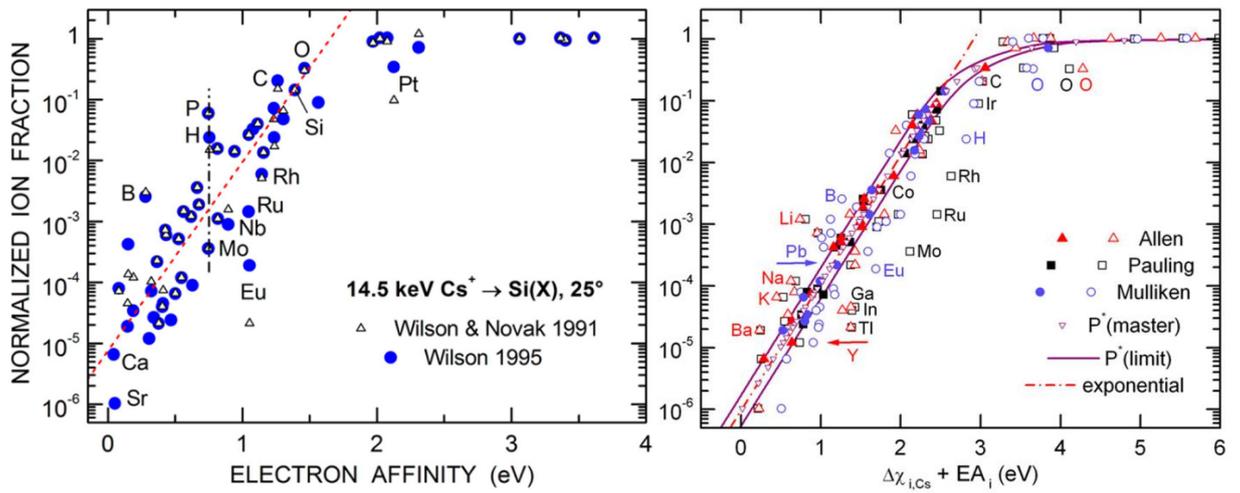


Рис. 1.4 Кореляції відносних виходів із спорідненістю до електрона, а також із комбінацією електронегативності та спорідненості до електрона [129] для елементів при детектуванні їх атомарних негативних вторинних іонів.

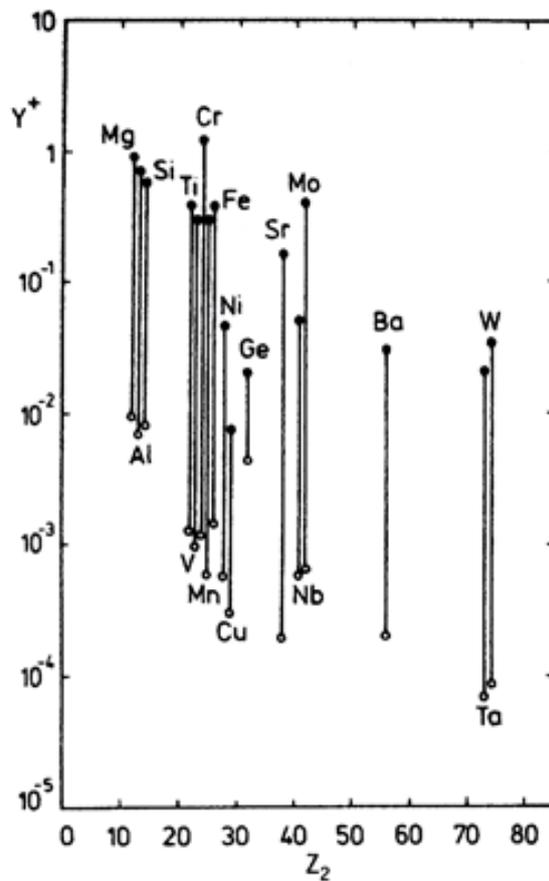


Рис. 1.5 Величини виходів атомарних позитивних вторинних іонів для низки елементів: незаповнені позначки – із чистої поверхні, заповнені позначки – з присутністю кисню у складі поверхні [49].

Розподілення поліатомних ВІ за початковою кінетичною енергією зазвичай є «вужчими» за розподілення атомарних ВІ: відносна доля поліатомних ВІ із збільшенням їх початкових енергій зменшується значніше, ніж відповідна доля атомарних ВІ. Часто спостерігається тенденція до «звуження» розподілень зі збільшенням числа атомів у складі кластерних ВІ при невеликих числах атомів [126,146] (див. Рис. 1.6). Це є основою способу ослаблення інтерференцій від поліатомних ВІ у мас спектрах, шляхом енергетичної фільтрації ВІ [48].

При вимірюванні енергорозподілень ВІ, наявність екстрагуючого електричного поля у просторі поряд з поверхнею мішені\зразка дозволяє виявити наявність ВІ, що утворюються вже після розпилення на етапі відльоту від поверхні, зокрема у результаті мономолекулярного розвалу більших розпилених фрагментів [147][148]. Реєструються такі ВІ із «негативними» початковими енергіями, тобто енергіями меншими від номінальної прискорюючої різниці потенціалів у мас спектрометрі (Рис. 1.7).

При адсорбції кисню та окисненні поверхні металів змінюється форма енергорозподілень ВІ як позитивних [111,149,150], так і негативних [151]. Причому внаслідок присутності кисню низкоенергетична частина енергорозподілень ВІ зазнає більш істотних змін ніж високоенергетична. Наявність та кількість цезію на поверхні та асоційовані з нею зміни роботи виходу поверхні також впливають на енергорозподілення ВІ [133,152]. Існує навіть методика кількісного визначення змін роботи виходу поверхні у залежності від концентрації цезію за допомогою характеристик енергорозподілень ВІ [132,153].

Розподілення атомарних ВІ за кутом емісії загалом відтворюють характеристики кутових розподілень нейтральних атомів [137], наприклад [139]. Зокрема переважна емісія іонів у напрямку відбиття при бомбардуванні під ковзним кутом [154] та анізотропія емісії ВІ при бомбардуванні монокристалічних мішеней [155,156] спостерігаються аналогічно до нейтральних розпилених частинок.

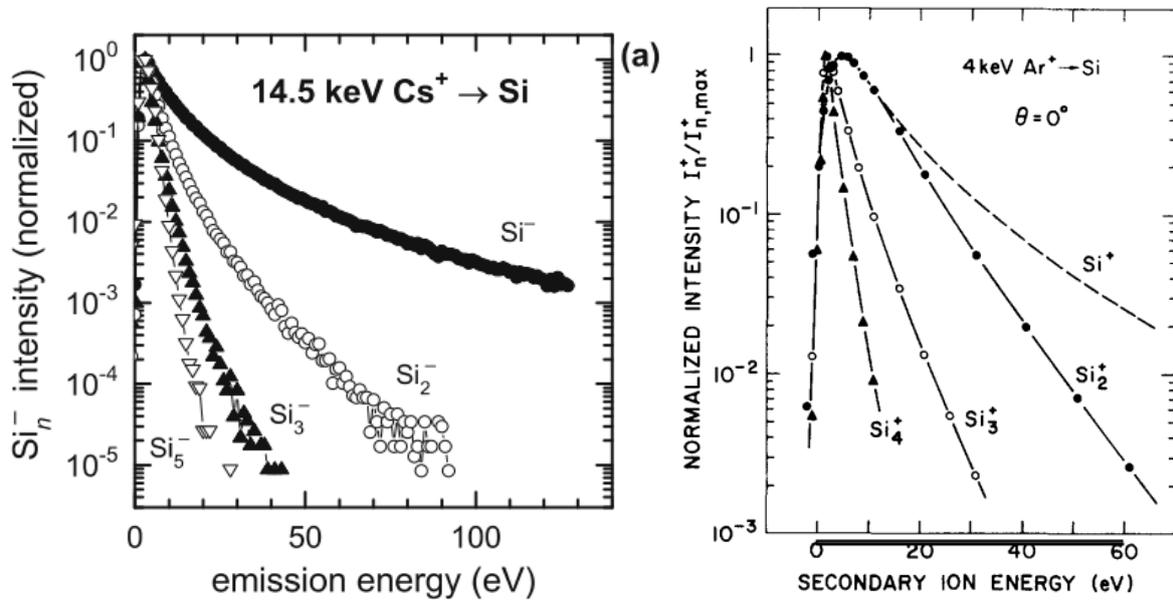


Рис. 1.6 Нормовані розподілення за кінетичною енергією негативних вторинних іонів [136] та позитивних вторинних іонів [146] кремнію.

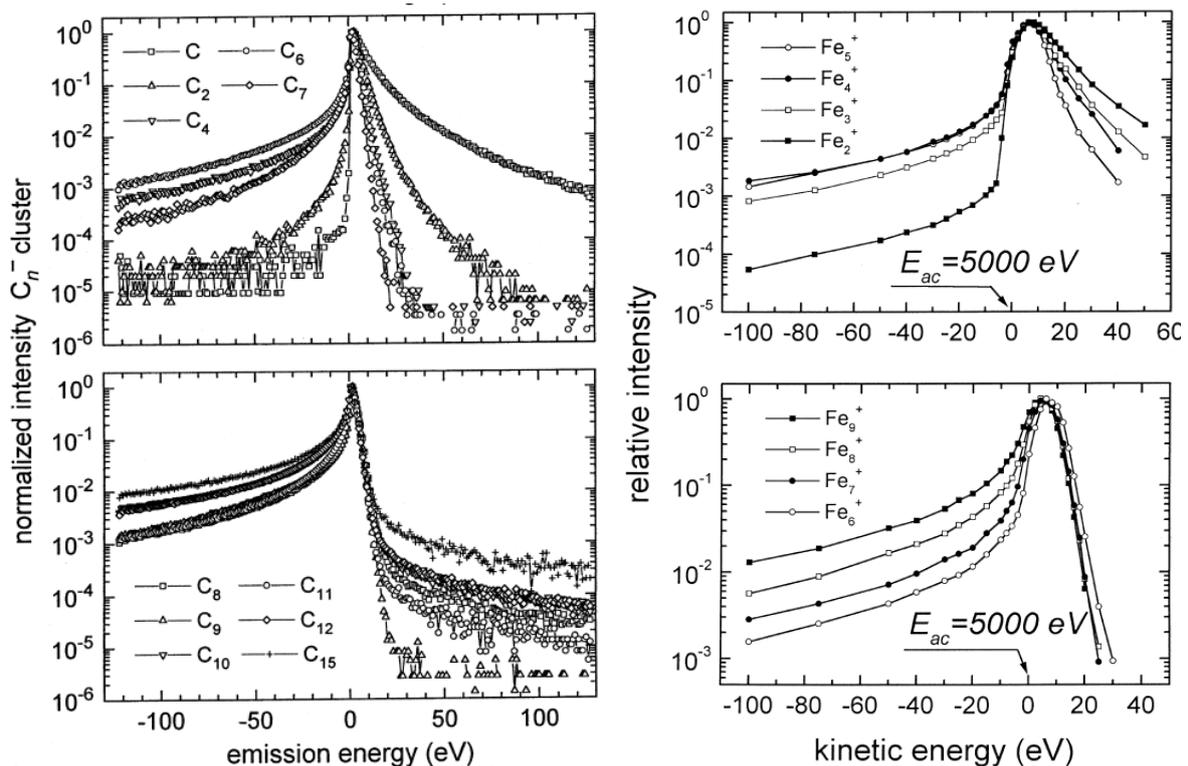


Рис. 1.7 Нормовані розподілення за кінетичною енергією негативних вторинних іонів вуглецю [148] та позитивних ВІ заліза [147]. Негативні величини енергій у наведених розподіленнях відповідають формуванню іонів у наслідок фрагментації поліатомних комплексів через певний час після розпилення, при русі у проміжку прискорення електричними полем між поверхнею мішені та вхідного електроду мас спектрометра.

Хоча «витягнуті» $Y \sim \cos^p(\theta)$, $p > 1$ розподілення виходів є досить частим спостереженням для нейтральних атомів [136], автори [157] та багато інших авторів пов'язують переважну емісію ВІ у напрямку нормалі до поверхні специфічну для ВІ помірно-високої енергії із наявністю залежності імовірності іонізації від нормальної до поверхні компоненти швидкості ВІ. Згідно моделі електронного тунелювання нормальна компонента швидкості визначає час подолання характерної відстані від поверхні у рамках якої можлива нейтралізація ВІ.

1.1.4. Моделі іонізації вторинних іонів

Можливі механізми, процеси та моделі іонізації розпиленних частинок розглядаються у роботах [48,107,108,111,112,129,133,158–162]. Через високу складність, багатоваріантність та стохастичність ВІЕ натепер немає моделі, що передбачає величини виходів ВІ для довільного випадку. Наявні моделі напівкількісно передбачають величини виходів та інших експериментально спостережуваних характеристик лише для певних випадків і зазвичай з використанням емпіричного визначення величин параметрів для розрахунків.

Модель локальної термодинамічної рівноваги [124][163] розглядає утворення ВІ у щільній плазмі, що утворюється при бомбардуванні. Для визначення ступеня іонізації у плазмі застосовується рівняння Саха-Еггерта. Модель відтворює експоненційну кореляцію виходів ВІ з величинами потенціалу іонізації, але не відтворює інші експериментально спостережувані характеристики ВІЕ.

Модель кінетичної емісії/іонізації пояснює емісію двозарядних атомних ВІ елементів перед фосфором у періодичній системі [164–166]. Утворення багатозарядних іонів відбувається в результаті де-збудження вакансій у внутрішніх електронних оболонках (автоіонізації) розпиленних атомів/іонів.

Модель електронного тунелювання [167][168,169] натепер прийнята для описання ВІЕ з провідників і напівпровідників [48,133]. Згідно моделі, зарядовий стан атома, який відлітає від непорушеної поверхні, визначається його взаємодією з електронною системою поверхні [170]. Модель передбачає

залежності виходів ВІ як від величин потенціалу іонізації (спорідненості до електрона) так і від величини роботи виходу поверхні, а також експериментально спостережувані енергорозподілення ВІ та залежність імовірності іонізації від нормальної компоненти швидкості відлітаючих частинок.

Для пояснення більших ніж передбачає модель виходів повільних ВІ [108,161,171] запропоновано **модель електронного збудження** [172–174], що припускає збудження електронної підсистеми твердого тіла при ударі бомбардуючою частинкою.

Модель розриву зв'язків [175][176,177] натеper [48] є прийнятою концепцією емісії ВІ з іонних/діелектричних мішеней, а також сполук, що мають частковий іонний характер [112]. Вона розглядає процес емісії подібно до моделі тунелювання, та передбачає експериментально встановлений ефект кисневого підсилення виходів атомних позитивних ВІ [176,178–180].

1.1.5. Емісія поліатомних вторинних іонів

При бомбардуванні ПІ кєВ-енергій для переважної більшості об'єктів поліатомні або молекулярні іони дають істотний внесок у склад спектрів емітованих ВІ. Серед них іони молекул та хімічних сполук, що складають поверхню об'єкта, іони їх фрагментів та кластерні іони. Особливості емісії поліатомних та молекулярних ВІ узагальнююче розглядаються в роботах Колтона [106,114,181], Пачути і Кукса [182], Винограда [46], Моргана та Вернера [183]. Емісія поліатомних-кластерних іонів спостерігається для металів, сплавів [184,185], напівпровідників [146,186], іонних сполук [187], молекулярних конденсованих об'єктів [188][189]. Внесок кластерних ВІ у спектр може залежати від параметрів бомбардування [142,190].

Оскільки поліатомні ВІ становлять значну частину складу мас спектрів - це визначає потенціал їх застосування для аналізу та отримання додаткової інформації у придачу до елементного та ізотопного складу зразків. Вони можуть надати інформацію щодо хімічних зав'язків між атомами у поверхневому шарі зразка та щодо його структурної та молекулярної будови. Однак, істотними

завадами для отримання такої інформації є комплексність процесів розпилення та емісії ВІ та деструктивна дія бомбардування первинними іонами. Запобігти кумулятивному впливу іонного бомбардування на структуру та склад поверхні при аналізі можна завдяки малим дозам іонного опромінення – тобто при застосуванні режиму статичної ВІМС. Проте навіть в умовах статичного ВІМС емісія ВІ (зокрема поліатомних) є наслідком складних стохастичних розпилювальних процесів, ініційованих ударом первинного іону по зразку. Тому інформативність поліатомних ВІ залежить від того, наскільки поліатомні ВІ, які емітуються та спостерігаються у спектрах, відтворюють початкові особливості структури та зав'язків між атомами у зразку до моменту розпилення.

Автори роботи [182] відмітили невідповідність моделі класичного каскадного розпилення спостережуваних емісії молекулярних ВІ. Для опису емісії саме поліатомних та молекулярних ВІ було запропоновано низку моделей, що намагалися надати, принаймні, якісний опис процесів, які призводять до їх емісії, а також пояснити причини виявленого у експериментах значно вужчого, ніж для атомарних ВІ розподілу поліатомних ВІ за початковою кінетичною енергією. Серед низки моделей [48] є наступні:

1. Концепція «області кромки поверхні» (англ. “selvedge”), яку запропонували Рабалаіс з колегами [188,191]
2. Модель «потoku газу», запропонована групою авторів [192]
3. Модель емісії та розвалу «новосформованих» (англ. “nascent”) кластерів Плога та Герхарда [193,194]
4. Модель «прекурсора» Бенінгховена [195]
5. Модель десорбції/іонізації Пачути та Кукса [182]

Концепція «області кромки поверхні» [188,191] запропонована для пояснення ВІЕ з поверхні солей лужних металів. Вона заснована на тому, що область поверхні, з якої відбувається емісія, зазнає адіабатичного розширення після влучання первинного іона і становить дифузну перехідну область між станом твердого тіла та газовою фазою. Ця область існує протягом деякого часу акту розпилення. Стверджується, що з такої області можуть емітуватися цілі

молекулярні іони, однак у ній також можуть відбуватися і рекомбінаційні реакції між іонізованим та нейтральними частинками.

Модель «поток газу» [192] запропонована невдовзі для пояснення емісії кластерних іонів при бомбардуванні заморожених газів та базується на аналогічних припущеннях. Виділяється два режими емісії за часом, що відраховується від моменту удару первинного іона. Протягом часу $<10^{-12}$ емісія частинок та фрагментів відбувається за механізмом класичного каскадного розпилення, тоді як у подальшому ($>10^{-12}$) відбувається виштовхування збудженої області, схожої на тепловий пік у місці розпилення. Емісія попередьсформованих іонів розглядається як рух-поток газу у напрямку від поверхні.

Модель емісії поліатомних ВІ Плога та Герхарда [193,194] шляхом неадіабатичного розвалу новосформованих нейтральних поліатомних комплексів над поверхнею була запропонована для пояснення емісії як атомарних, так і молекулярних ВІ з поверхонь оксидів та хлоридів металів. Оскільки гетеролітична дисоціація відбувається на віддаленні від поверхні, імовірність нейтралізації утворених таким чином іонів є малою.

Модель «прекурсора» запропонована Бенінгховеном [195] для пояснення емісії великих органічних молекул з поверхні. Згідно моделі, у області поверхні, де влучив первинний іон при розпиленні, існує радіальний градієнт енергії, такий, що значна величина енергії, яка передається молекулам у центральній частині області, приводить до значної фрагментації та, відповідно, до емісії атомів та фрагментів, тоді як на периферії області, величина енергії, що передається, є значно меншою і не призводить до значної фрагментації, однак при цьому є достатньою для від'єднання цілих молекул від поверхні.

Пачута та Кукс [182] запропонували концепцію «ізомеризації енергії» для опису розпилення на пізніх етапах каскаду зіткнень, ініційованого іонним бомбардуванням, спираючись на подібність мас спектрів ВІМС, бомбардування швидкими атомами (FAB), лазерної десорбції та плазмової десорбції. Під «ізомеризацією енергії» автори мають на увазі трансляцію енергії каскаду зіткнень до коливальних та обертальних степенів свободи молекул в області

поверхні, що зазнає розпилення на пізніх етапах каскаду зіткнень. Більшість інших деталей та наслідків запропонованої моделі є аналогічними до раніше запропонованих концепцій «області кромки поверхні» та «потoku газу».

Подальші дослідження з використанням як експериментальних, так і теоретичних підходів (зокрема молекулярної динаміки [196] [197–199]), уточнювали концепції утворення багатоатомних частинок при розпиленні. Утворення поліатомних розпилених частинок керується здебільшого динамікою та характеристиками колективної взаємодії частинок у області поверхні, збуреної каскадом зіткнень. При цьому як характеристики зв'язків між атомами, що складають поверхню, так і характеристики зв'язків, стабільність і фрагментація розпилених комплексів значно впливають на склад спостережуваних мас спектрів [137,147,161].

Ще на ранніх етапах розвитку мас-спектрометричних методів аналізу конденсованих речовин, для опису утворення багатоатомних частинок було запропоновано дві принципово різні базові моделі: модель прямої емісії (МПЕ) [200] і модель атомної комбінації (або рекомбінації) (МАК) [201]. Згідно з МПЕ, складові атоми, що утворюють розпилений багатоатомний комплекс чи молекулу, є зв'язаними один з одним, ще до того як покинуть поверхню під час розпилення, і фактично представляють багатоатомний фрагмент поверхні. Згідно МАК, складові атоми не обов'язково з'єднані напряму один з одним та є сусідами на поверхні перед розпиленням, а об'єднуються (випадковим чином) в багатоатомний комплекс вже на етапі розпилення, у вакуумі, або залишаючи поверхню.

У огляді Гофера [137] узагальнююче та критично розглянуто застосовність цих механізмів до емісії нейтральних поліатомних кластерів та кластерних ВІ. Спираючись на наявні експериментальні дані, теоретичний розгляд та результати комп'ютерного моделювання висунуто наступні коментарі (1-5):

1. Для прямої емісії кластера із декількох атомів, без їх розділення, необхідна дуже швидка (за час $\sim 10^{-14}$ секунд або навіть менше) передача імпульсу, причому різниця як між величиною, так і напрямком імпульсу, що передається

атомам, має бути дуже незначною. Іншими словами імпульси, що передаються атомам мають бути дуже зкорельованими, а саму таку подію слід розглядати як подію колективної взаємодії. Експериментальним аргументом, що підтримує такі уявлення, є виражена спрямованість емісії кластерів у напрямках щільної упаковки кристалічної ґратки.

2. Щодо рекомбінаційної емісії, оскільки атоми розпилюються у напрямку від поверхні у вакуум, атоми мають нагоду взаємодіяти лише поблизу поверхні, протягом досить короткого часу невдовзі після розпилення. Імовірність випадкового формування кластера із більше ніж двох атомів стрімко зменшується зі збільшенням числа атомів у кластері, тоді як спостережуваний експериментально вихід таких кластерів зменшується не настільки значно, як за розрахунками по комбінаційній моделі. Необхідність збереження енергії та імпульсу накладає значні обмеження на можливості рекомбінації окремих атомів. Зокрема для зв'язування двох атомів, відносна кінетична енергія атомів має не перевищувати енергію зв'язку їх молекули, що вимагає високої кореляції імпульсів аналогічно вимогам до прямої емісії. Наявність третього тіла у такій взаємодії, однак, дещо пом'якшує цю вимогу, завдяки можливості конвертації надлишку енергії у внутрішню, або передачі її третьому тілу.
3. Для якого-ніякого розуміння емісії кластерів треба звернути увагу на статистичні флуктуації каскадів та виходу розпилених атомів при кожному окремому влучанні первинної частинки [75,202]. Як експериментально, так і теоретично показано, що значна частина виходу розпилення приходить на невелику кількість каскадів зіткнень, що розвиваються близько до поверхні. Багато частинок у таких неглибоких каскадах протягом часу 10^{-12} с таким способом набуває можливості подолати зв'язок з твердим тілом.
4. Згідно Келлі [203], емісія кластерів має відбуватися на пізніх (10^{-12} секунд) або предтермальних (10^{-10} секунд) стадіях розпилення. Атоми, що утворюють молекулу, однак, є зв'язаними у твердому тілі, навіть якщо вони не є найближчими сусідами, а у прецесії емісії ні на мить не втрачають взаємодії, прямої чи опосередкованої.

5. Результати моделювання розпилення за допомогою молекулярної динаміки [204–206] (і пізніше [207]) показали, що більшість двохатомних кластерів формуються з атомів, що не є найближчими сусідами у твердому тілі. Кластери формуються у зоні взаємодії з поверхнею (на відстані <0.4 nm від поверхні). Однак зі збільшенням розміру кластера його компоненти усе більше та більше відповідають складу твердого тіла. Агломерація атомів відбувається не у вакуумі, а у приповерхневій області, де відносна кінетична енергія може бути зменшена взаємодією з іншими атомами. Емісія багатоатомних частинок відбуваються на низько-енергетичному етапі закінчення каскаду зіткнень, інакше кажучи, на пізніх його етапах.

Дослідження спектрів ВІ при іонному бомбардуванні сконденсованих при низьких температурах газів, як O_2 , N_2 , CO [208–211] та інших [212,213], показали, що навіть у випадку бомбардування простих речовин, які складаються із невеликих молекул слабо зв'язаних одна з одною, мас спектри ВІ включають окрім іонізованих молекул також і іонізовані атоми та кластерні іони, які містять декілька молекул, а також включають ВІ, що містять цілі молекули поєднані з їх фрагментами, як, на прикладі азоту, засвідчує мас спектр (Рис. 1.8). Розпилені багатоатомні кластери спостерігалися також при бомбардуванні конденсованих інертних газів [214,215]. Відносні виходи різних типів ВІ із таких мішеней залежать від параметрів бомбардування [210]. Зокрема більший відносний вихід поліатомних частинок спостерігається при бомбардуванні більш масивними первинними частинками Ag , Kr , ніж при бомбардуванні іонами He . За аналізом енергорозподілень вторинних частинок запропоновано, що розпилення для конденсованих газів відбувається як за каскадним, так і за колективними механізмами, схожими до моделі теплового піку [216], зокрема моделі газопотоку [217]. Відповідно, склад мас спектрів ВІ значною мірою є результатом фрагментаційних процесів та хімічних реакцій між частинками протягом акту розпилення [212,215,218]. Однак структура молекулярних одиниць, за результатами порівняного аналізу для різних оксидів азоту [192], також впливає на мас спектри.

Із експериментальних даних дослідження спектрів ВІ систем адсорбованих молекул ($\text{Mol}=\text{H}_2, \text{D}_2, \text{CH}_3\text{OD}$) на поверхні металів ($\text{Me}=\text{Cu}, \text{Ni}$) [219],[220] можна визначити, що навіть при слабкому початковому зв'язку молекул з поверхнею, ВІ (MeMol)⁺ можуть ефективно утворюватися. Вочевидь, необхідною умовою є достатня стабільність емітованого іонізованого поліатомного комплексу.

Відповідність поліатомних ВІ структурам поверхні у випадку типових твердих тіл як метали, сплави та напівпровідники, або адсорбованих на таких поверхнях молекул та атомоів аналізувалася у роботах [183], [221], [222].

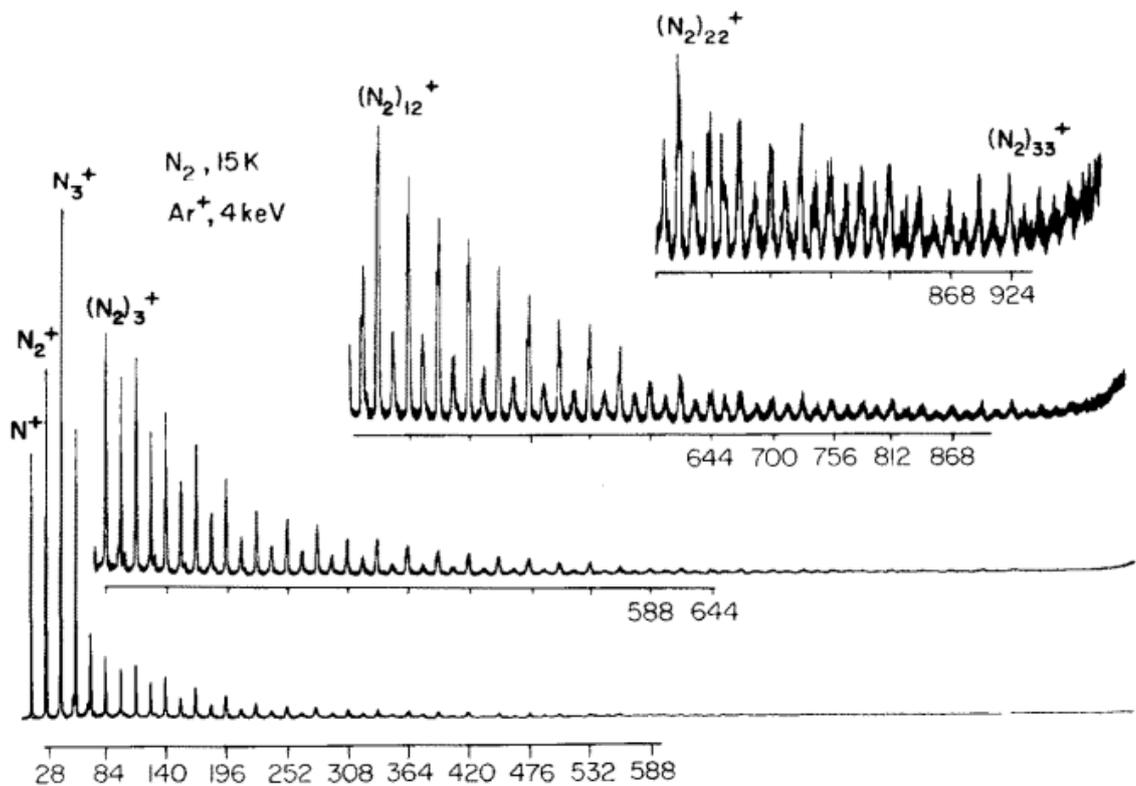


Рис. 1.8 Мас спектр позитивних вторинних іонів при бомбардуванні сконденсованого до твердого стану азоту (N_2) при температурі 15 К первинними іонами Ar^+ з енергією 4 кеВ [215].

Автори роботи [221] досліджували розпилення нейтральних та іонізованих кластерів з поверхонь (100) та (111) монокристалу германію, які, у залежності від умов при яких відбувалося бомбардування (зокрема температури зразка), можна було підтримувати у кристалічному або аморфному стані. Було виявлено,

що кристалічна структура, її наявність чи відсутність, має деякий вплив на загальний коефіцієнт розпилення, однак не має значного впливу на спектр та на енергорозподілення розпилених вторинних частинок. Різниця у 20-40% у величинах імовірності іонізації $VI Ge_n^+$ була відмічена між аморфним ($T=300K$) та кристалічним ($T=700K$) станом поверхні (100). У роботі [223], при дослідженні розпилення нейтральних кластерів із зразка індію, було визначено, що ні фазовий стан (тверде тіло або рідина), ні мікрорельєф поверхні не мають значного впливу на виходи кластерів In_n .

За результатами дослідження емісії нейтральних та іонізованих кластерів [224] із рідкого евтектичного сплава In-Ga, у якому поверхневий моноатомний шар складався із атомів індію більш ніж на 94%, а усі глибші моношари відповідали складу евтектики ($Ga_{83.5}In_{16.5}$, % ат.), автори дійшли до висновку, що нейтральні та іонізовані кластери M_k $k \leq 3$ в основному емітуються із поверхневого моноатомного шару, тоді як зі збільшенням числа атомів k у кластері, доля атомів із глибших моношарів зростає.

Автори роботи [225] за допомогою статичної ВІМС (енергія первинних іонів 700 eV) досліджували спектр ПВІ та НВІ із отриманої у вакуумі кристалічної грані слюди (мусковіт). Отримані спектри кисневмісних ВІ з алюмінієм та з кремнієм відповідали за складом та за відношенням інтенсивностей (приблизно) спектрам ВІ отриманих із окислених моноелементних зразків Al та Si. Однак у спектрах були відсутні комбіновані $Si_kAl_mO_l^\pm$, з чого автори зробили висновок про більшу значущість стабільності кластерів ніж кристалічної структури при утворенні кисневмісних ВІ. Схожого висновку дійшли автори роботи [226], які досліджували спектри ВІ при бомбардуванні нітрату лантану $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ високоенергетичними продуктами поділу ядер ^{252}Cf . У спектрах ВІ спостерігалися ВІ $(La_2O_3)_k(LaO)^+$ які, вочевидь, не відповідають первинній структурі зразка і, на думку авторів, утворюються внаслідок індукованих хімічних реакцій в умовах високого тиску та температури в області влучання високоенергетичної первинної частинки.

Автори дослідження [227] з'ясували, що такий параметр як енергія бомбардуючих іонів впливає на імовірність рекомбінаційної емісії. За умов низькоенергетичного розпилення (іони Ar^+ , 300 еВ, 10^{-8}А см^{-2}) мас спектри ВІ містили майже лише ті багатоатомні іони, які відповідають початковому розташуванню атомів у кристалічній структурі кубічного ZnS . Для монокристала ZnS спостерігалися переважно багатоатомні іони, такі як ZnS^+ , ZnS^- , $(\text{Zn-S-Zn})^+$, $(\text{S-Zn-S})^-$. Інші багатоатомні іони, зокрема Zn_2^+ або S_2^- , конфігурації яких не присутні в кристалі, спостерігалися лише в малих кількостях. Збільшення енергії ПІ призводило до емісії більших кластерів, а також багатоатомних іонів, які не відповідають початковій структурі. Аналогічний висновок щодо впливу енергії бомбардуючих іонів на імовірність рекомбінації було зроблено у роботі [228], при застосуванні статичної ВІМС для дослідження адсорбції азоту на поверхні вольфраму. Виявлено, що ВІ N_2^+ утворюються шляхом іонно-стимульованої рекомбінації при енергіях первинних іонів вище ~ 600 еВ, за відсутності на поверхні молекул N_2 і присутності лише адсорбованих атомів азоту. Імовірність утворення N_2^+ стрімко зростала зі збільшенням енергії ПІ зі збільшенням енергії бомбардування з 600 до 1000-2000 еВ і слабко зростала із подальшим збільшенням енергії до 3000 еВ.

Роботи із застосування ВІМС для дослідження адсорбції однак показали, що зазвичай спектри поліатомних ВІ дозволяють розрізняти дисоціативну та недисоціативну адсорбцію невеликих молекул на поверхнях металів [229]. Автори робіт [230,231] застосовували статичну ВІМС для досліджень системи адсорбції NO на поверхні нікелю (001). Автори використовували малу енергію ПІ Ar^+ 250 еВ для мінімізації імовірності рекомбінації при емісії ВІ. При молекулярній адсорбції NO (за низьких температур) ВІ NO^+ та NiNO^+ були наявні у спектрі, тоді як при підвищеній температурі 500 К (коли NO адсорбується дисоціативно) у спектрі були наявні N^+ , O^+ , NiO^+ із більшою інтенсивністю, ніж при низьких температурах, а також практично відсутні ВІ з (NO).

Можна відмітити, що специфічним індикатором недисоціативної адсорбції молекул XY на поверхні металу Me є присутність у спектрі ВІ XY^\pm та комбінованих іонів $Me_nXY_m^\pm$ [219,220], тоді як відсутність таких ВІ при присутності X^\pm , Y^\pm , та комбінованих іонів Me_nX або $Me_nY_m^\pm$ скоріше є індикатором дисоціативної адсорбції. Такі ознаки однак не гарантують абсолютно точну відповідність типу адсорбції до спектрів ВІ, оскільки навіть у випадку недисоціативної адсорбції, ВІ, що включають частини молекули можуть утворюватися її фрагментацією на етапі розпилення, а у випадку повністю дисоціативної адсорбції можливим є комбінування частин X та Y у один ВІ при розпиленні, як відмічалось раніше зокрема у [228]. Для надійного висновку щодо типу адсорбції необхідна інша інформація/аргументація додатково до складу спектру ВІ.

Додаткові деталі адсорбції молекул, зокрема геометричне розміщення адсорбованої молекули відносно поверхневих атомів металу, також чинять певний вплив на відносні виходи іонів типу Me_nXY^\pm . Автори роботи [232] встановили, що розміщення адсорбованої молекули CO на поверхні нікелю «на верхівці» атомів супроводжується переважно емісією ВІ $NiCO^+$, тоді як розміщення CO «на містку» між двома атомами супроводжується переважно емісією ВІ Ni_2CO^+ . У дослідженому випадку Ni (111), цей висновок підтверджується додатковими даними методу дифракції повільних електронів та даними впливу температури на інтенсивності емісії ВІ, які дозволили пов'язати ВІ Ni_2CO^+ та $NiCO^+$ із різними адсорбційними станами молекули CO . Слід зауважити, що виходи ВІ також залежать [183] від параметрів стабільності розпиленого/іонізованого поліатомного комплексу та імовірностей іонізації, які можуть мати більш значний вплив на відношення виходів ВІ, ніж початкова адсорбційна структура, величина впливу якої оцінюється авторами від декількох разів до одного порядку. Висновком попереднього [229] дослідження зв'язку геометрії (структури) адсорбції із виходами поліатомних ВІ, було ствердження, що для досліджених систем немає простого і надійного зв'язку розподілень виходів кластерних ВІ із геометрією системи адсорбат-підложка.

Таблиця 1.1

Пропорції ВІ у результаті фрагментації різних адсорбційних структур [222]

Структура адсорбату	MeCO ⁺	Me ₂ CO ⁺	Me ₃ CO ⁺
На верхівці	0.9	0.1	-
Місток між 2-ма атомами	0.3	0.6	0.1
Місток між 3-ма атомами	0.3	0.4	0.1

1.1.6. Застосування ВІМС для аналізу водню

Наявність у спектрах ВІЕ вторинних іонів водню або комплексних ВІ із атомами водню у складі, забезпечила можливість використання методу ВІМС для аналізу та детектування водню. Пряме детектування ізотопів водню із високою чутливістю [233], селективність емісії в основному з зовнішнього атомного шару поверхні, можливість детектування водню у складі сполук, можливість визначення розподілення по глибині та по поверхні із високою роздільною здатністю, що забезпечується сучасними ВІМС-приладами, роблять ВІМС привабливим методом для аналізу водню.

Одними з перших робіт, у яких систематично досліджувалося застосування ВІМС для аналізу водню на поверхні металів, є роботи Беннінгховена та співавторів [219,234]. У роботі [234] також коротко розглянуто основні результати відносно застосування ВІМС для аналізу водню, які були опубліковані раніше 1978 року. У роботах [219,234], із застосуванням статичної ВІМС, проведено дослідження впливу наявності водню та різних аспектів його взаємодії із поверхнею зразка на спектри та виходи ВІ для полікристалічних зразків ванадію та нікелю. Відзначено, що за наявності водню на поверхні у спектрах ВІ присутні іони з воднем H⁺, VH⁺, V₂H⁺, H⁻, VH_n⁻ де n=1-3, та OH⁻ у присутності кисню на поверхні ванадію. Іони з воднем H⁺, H₂⁺, NiH⁺, Ni₂H⁺, H⁻ спостерігалися у присутності хемосорбованого водню на поверхні нікелю при температурах більше 200К. При більш низьких температурах також спостерігалися (із підвищеною інтенсивністю) ВІ NiH₂⁺ та H₂⁺, або NiD₂⁺ та D₂⁺. Додаткові експерименти із адсорбцією та десорбцією ізотопів протію та дейтерію дозволили пов'язати такі ВІ із наявністю на поверхні недисоціативно адсорбованих молекул H₂⁺ або D₂⁺. Наявність та зміни концентрації водню на

досліджуваних поверхнях впливали на величини інтенсивності емісії іонів Ni^+ , Ni_2^+ та V^+ , V_2^+ . Також, завдяки експериментам із впливу адсорбції кисню на виходи іонів металів та іонів з воднем, а також експериментам з іонним розпиленням (а для нікелю, ще й завдяки порівнянню величин інтенсивності та термодесорбційних спектрів), автори дійшли до висновку, що величини відношень інтенсивностей $I\{\text{MeH}^+\} / I\{\text{Me}^+\}$ та $I\{\text{Me}_2\text{H}^+\} / I\{\text{Me}_2\text{H}^+\}$ лінійно пов'язані з концентрацією хемосорбованого водню на поверхні (Рис. 1.9).

Автори робіт [235,236] застосували статичну ВІМС для дослідження взаємодії водню з поверхнею $\text{Ni}(100)$. Співставивши результати ВІМС-вимірювань до TDS-вимірювань було з'ясовано, що для $\text{Ni}(100)$ величина $I\{\text{Ni}_2\text{H}^+\} / I\{\text{Ni}^+\}$ лінійно пов'язана із покриттям поверхні воднем допоки не насичується поверхневий стан β_1 . Початок заповнення стану β_2 відповідає початку плато у залежності $I\{\text{Ni}_2\text{H}^+\} / I\{\text{Ni}^+\}$ від величини покриття. Користуючись ВІМС для моніторингу величини покриття поверхні, автори охарактеризували процеси адсорбції та десорбції водню та встановили, що дисоціативна адсорбція водню на поверхні $\text{Ni}(100)$ найкраще відповідає моделі Ленгмюра із величиною порядку близько до третього за вільними місцями на поверхні та початковим коефіцієнтом прилипання (0.29), незалежним від температури. Також для десорбції водню (другого порядку) визначено величини предекспоненційного множника: $0.09 \text{ см}^2/(\text{атом сек})$ та енергії активації: 22.7 Ккал/моль .

Автори [41,237] скористалися можливістю ВІМС для контролю концентрації водню на поверхні у дослідженнях взаємодії водню із цирконієм. Методи AES, NRA, LEED та вимірювання роботи виходу застосовувалися у цих дослідженнях разом із статичною ВІМС. Вимірювання виходів H^- та D^- зіставлялися із результатами вимірювань іншими техніками аналізу. Було визначено, що існує лінійний зв'язок виходу іонів D^- із концентрацією дейтерію на поверхні $\text{Zr}(10^{-10})$ до величини концентрації $8.2 \times 10^{14} \text{ ат/см}^2$, а також виходу H^- та концентрації водню до $\sim 7 \times 10^{14} \text{ ат/см}^2$ для $\text{Zr}(0001)$. Автори охарактеризували процеси адсорбції, абсорбції, об'ємної дифузії та сегрегації ізотопів водню на поверхнях цирконію, визначили величини низки кінетичних та термодинамічних характеристик, пов'язаних із цими процесами,

а також запропонували загальну модель взаємодії водню із дослідженими поверхнями цирконію.

Автори робіт [238–246] досліджували застосування динамічної ВІМС для аналізу ізотопів водню у сплавах та металах, що можуть накопичувати водень, зокрема V, Nb, La, сплавах SmCo_5 , LaNi_5 та інших. При цьому, незначна увага приділялася процесам взаємодії водню із матеріалами і досліди були здебільшого сфокусовані на аспектах хімічного зв'язку водню з досліджуваними зразками та впливу водню на спектри ВІ. Відповідно, автори особливу увагу приділяли саме складу спектрів ВІ та їх змінам, обумовленим наявністю водню чи дейтерію у складі зразків. Що стосується процесів пов'язаних з воднем, то автори певну увагу приділили впливу іонного бомбардування [239,241,245,247], зокрема явищу сегрегації водню на поверхні ванадію у результаті утворення дефектів у поверхні, спричинених іонним бомбардуванням [241,247]. Пізніше автори роботи [248], які також спостерігали сегрегацію дейтерію на поверхні ванадію без участі іонного бомбардування, пояснили спостережувану сегрегацію у першу чергу збільшеною величиною енергії зв'язку атомів водню на поверхні, відносно цієї енергії у об'ємі ванадію, наслідком чого є накопичення водню на поверхні при достатній його рухливості у об'ємі.

Як було відзначено, найбільшу увагу автори робіт [259,266–272] приділяли саме спектрам ВІ та їх можливому відношенню до стехіометричних відношень складу гідридів досліджених металів та сплавів, а також локальних хімічних зав'язків між атомами водню або дейтерію та атомами металів. Автори відзначають наявність у спектрах ПВІ Me_mH_n^+ , а також НВІ MeH_k^- (де Me – атоми металів), або їх аналогів із дейтерієм. Окрім цього, автори відмічають наявність обумовлених присутністю водню змін у виходах ВІ металів для багатьох із досліджених зразків. Автори порівнювали спектри водневмісних ВІ розпилених з поверхні сплавів, та металів-компонентів цих сплавів з вмістом водню. Відносні величини інтенсивностей емісії відрізнялися, однак склад спектрів ВІ типу MeH_n^\pm зазвичай збігався між чистими металами та їх сплавами. Приклад такого порівняння наведено на Рис. 1.10.

У роботах [249,250] ВІМС застосовувалася для дослідження гідридів титану та урану. Поміж інших ВІ, відмічено наявність у спектрах ВІ TiH^+ та TiH_3 , а також UD_k^+

($k=1-2$), UD_n^- ($n=2..4$). Для ВІ із дейтериду урану, за допомогою методу теорії функціоналу густини (DFT), було вираховано їх можливі геометричні конфігурації та характеристики їх стабільності. Згідно розрахунків, UD_k^+ ($k=2..4$) є нестабільними та розвалюються до UD^+ , тоді як UD_n^- ($n=2..4$) є стабільними, що узгоджується з експериментальними спектрами ВІ.

Опубліковані роботи з прикладного застосування ВІМС для аналізу водню, найчастіше пов'язані із напівпровідниковою галуззю [233,251–255], із визначенням локалізації водню у сплавах, металах або оксидах [256–262] та визначенню вмісту і розподілення водню у складі природніх мінералів [263–265]. Поширеною проблемою [266] у прикладному застосуванні ВІМС для аналізу водню є проблема процесів з участю водню, що протікають під час аналізу. Зокрема процес адсорбції на поверхні досліджуваного зразка водневмісних молекул із залишкових газів у вакуумній камері під час аналізу, що спричиняє «фонову» присутність водню та заважає аналізу малих кількостей водню у складі зразка. Способами зменшення впливу адсорбції можуть бути енергофільтрація ВІ [267], зменшення тиску залишкових газів [266,268], використання високої швидкості розпилення [268], використання дейтерію при виготовленні/підготовці зразків з аналізом ВІ D. Мобільність водню у металевих матеріалах є поширеною проблемою [241,247,269–271], що заважає аналізу. Охолодження зразка до низьких температур для уповільнення\зупинки міграції є можливим підходом до її вирішення [258,272].

У нещодавно опублікованих роботах [273–275] досліджувалося застосування водню для покращення аналітичних характеристик ВІМС-аналізу у таких типових задачах методу ВІМС як профілювання зразків комплексних різношарових систем за глибиною, аналіз компонентного складу. Автори проводили ВІМС-вимірювання при підвищеному тиску водню у камері зі зразком. При цьому водень адсорбується на поверхні та впливає на процеси та характеристики ВІЕ. Застосування водню покращило розділення різних шарів [273], у першу чергу завдяки детектуванню поліатомних водневмісних ВІ, що зменшило вплив матричних ефектів, а також зменшило похибки кількісного визначення складу сплавів, зокрема при аналізі елементів Ti, Cr, Fe, Co та Ni [275].

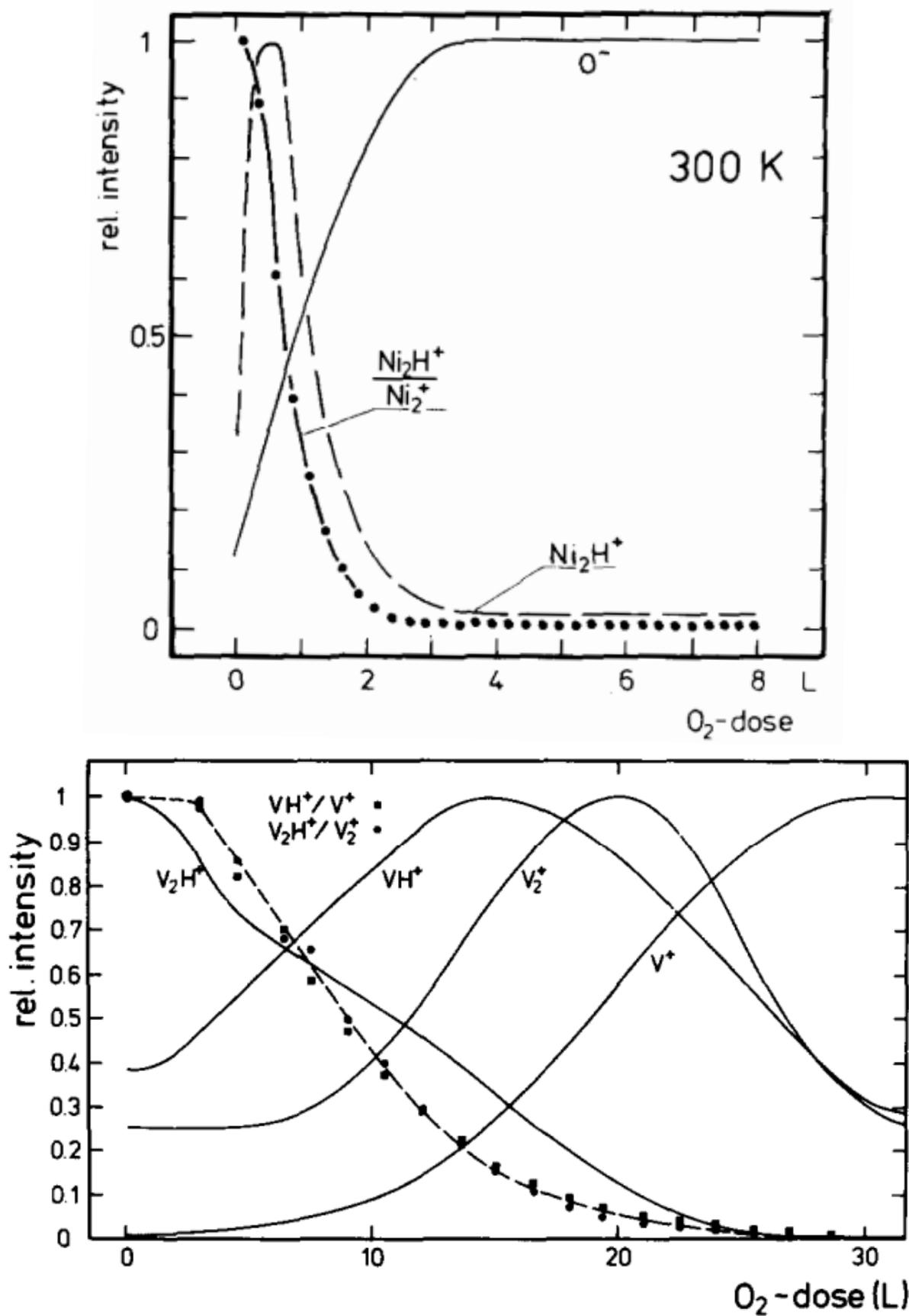


Рис. 1.9 Вплив адсорбції кисню на виходи низки вторинних іонів розпилених з поверхні нікеля та ванадія [219,234]

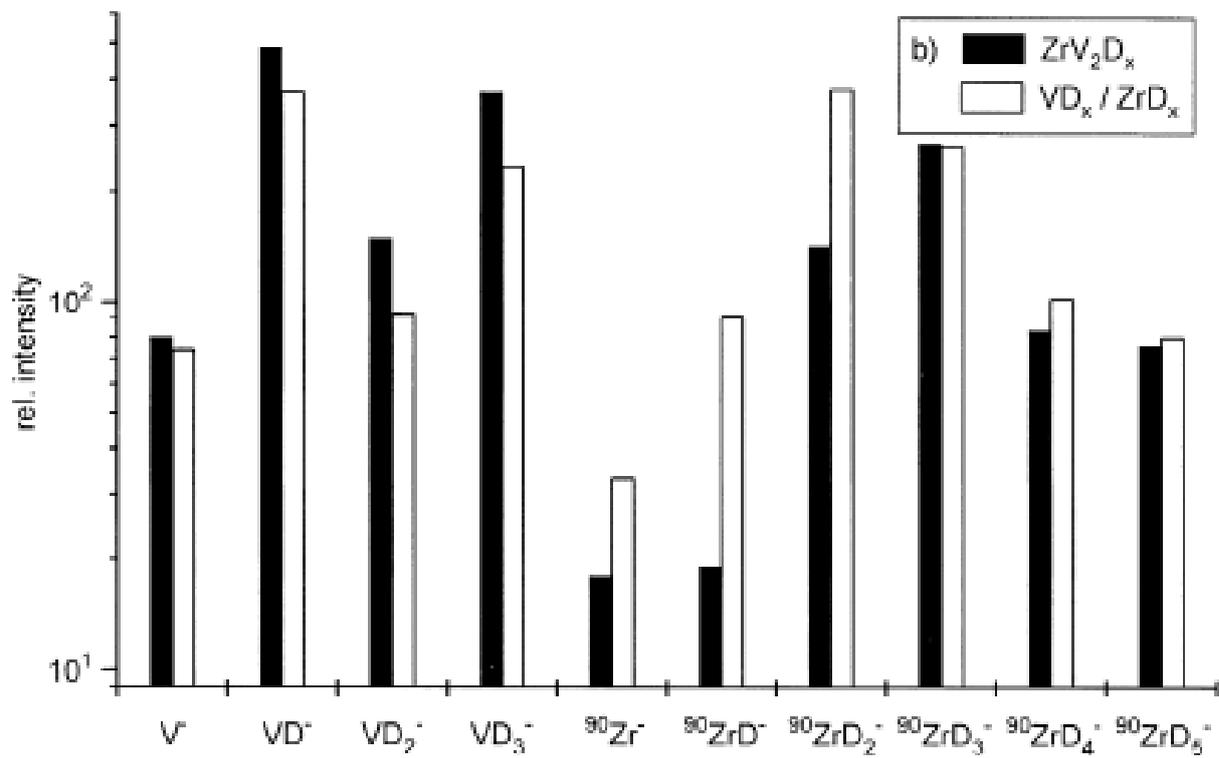
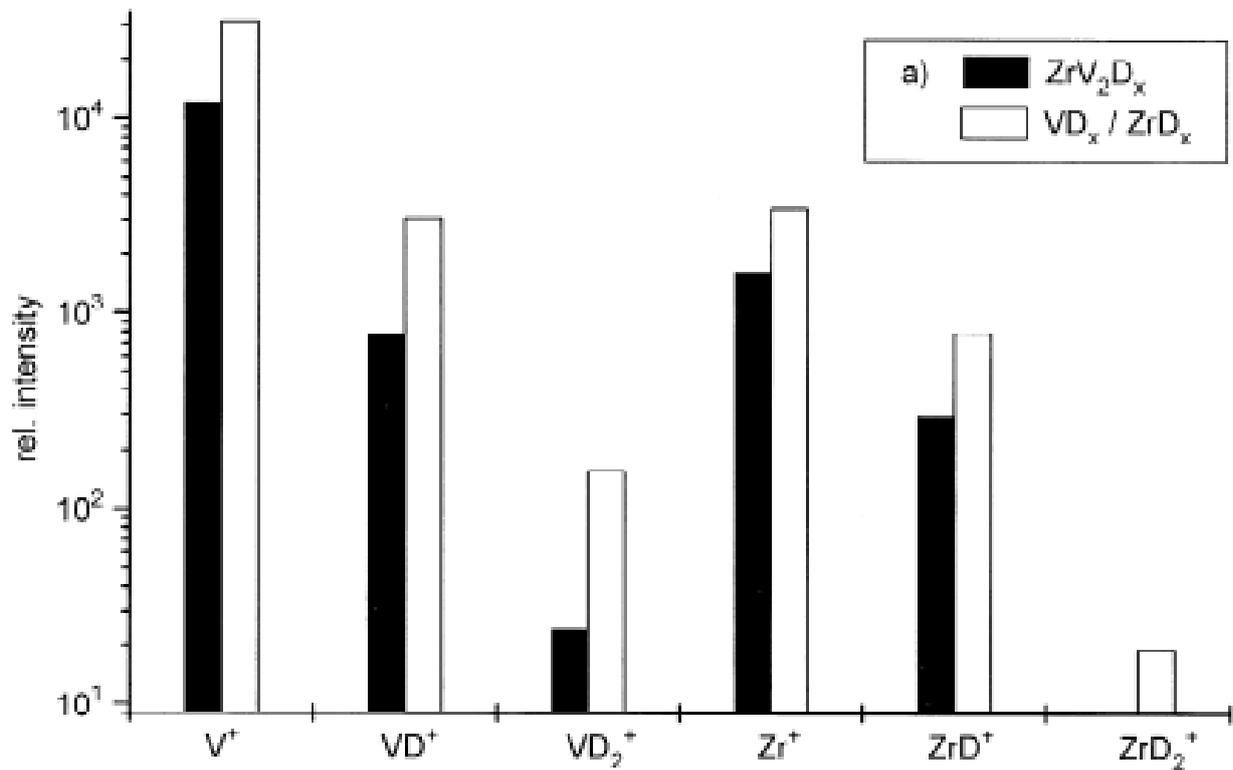


Рис. 1.10 Порівняння типових спектрів вторинних іонів роспилених зі зразків насичених дейтерієм: сплаву ZrV_2 та його окремих компонентів: Zr , V [243].

1.2. Сплави-накопичувачі водню

1.2.1. Основи взаємодії водню з матеріалами-накопичувачами водню

Накопичення та зберігання водню у формі металогідридів розглядається у багатьох роботах та виданнях, зокрема в оглядових роботах [276–279]. Деталі взаємодії водню з поверхнею металів, зокрема адсорбція, десорбція та інші поверхневі аспекти розглядаються в роботах [280–284].

Багато металів і сплавів оборотно реагують з воднем з утворенням гідридів відповідно до реакції (1):



де Me — метал, твердий розчин або інтерметалева сполука, MeH_x — відповідний гідрид, x — відношення кількості атомів водню до кількості атомів металу, Q — теплота реакції. Атоми водню віддають свій електрон у зонну структуру металу і металогідриди зазвичай зберігають металеву електропровідність [277]. На Рис. 1.11 схематично показано кілька стадій реакції водню з поверхневим шаром металу при утворенні гідриду. Першою взаємодією водню з поверхнею металу, є сила Ван-дер-Ваальса, що відповідає за утворення фізично-сорбованого стану. Наступним етапом є дисоціація та хемосорбція. Атомно чисті поверхні багатьох перехідних металів характеризуються малим або відсутнім активаційним бар'єром хемосорбції [280,285], тоді як поверхні покриті хімічним сполуками (зокрема оксидами) зазвичай мають високий активаційний бар'єр дисоціації молекули водню [280,281]. Після хемосорбції атоми водню дифундують в об'єм, де утворюють твердий розчин Me-H (α-фазу). У звичайних металах (гідридах металів) при кімнатній температурі водень займає тетраедричні або октаедричні міжатомні позиції в ґратці металу-основи [278] (Рис. 1.12а). Це призводить до розширення ґратки металу від 2 до 3 Å³ на атом водню (Рис. 1.12б). Із підвищенням концентрації атомів водню в ґратці, може відбутися насичення твердого розчину і утворення металогідридної β-фази MeH_x (Рис. 1.13). Залежний від температури тиск плато двофазної області на ізотермах концентрація-тиск на Рис. 1.13а є рівноважним тиском утворення-дисоціації гідриду, який зв'язаний з ентальпією гідриду співвідношенням Вант-Гоффа (Рис. 1.13б). Приклади експериментальних ізотерм наведені на Рис. 1.14.

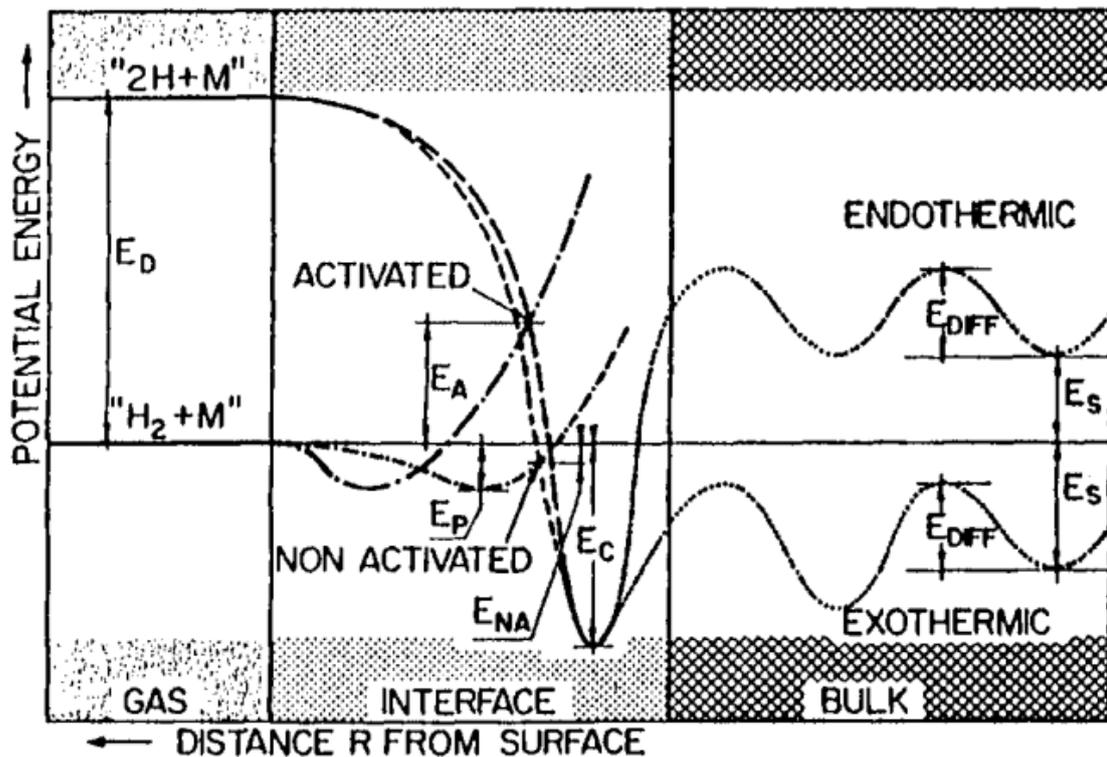


Рис. 1.11 Залежності потенціальної енергії від відстані до поверхні для активованої та неактивованої хемосорбції водню на чистій поверхні металу та для наступного екзотермічного або ендотермічного розчинення в об'ємі металу [280].

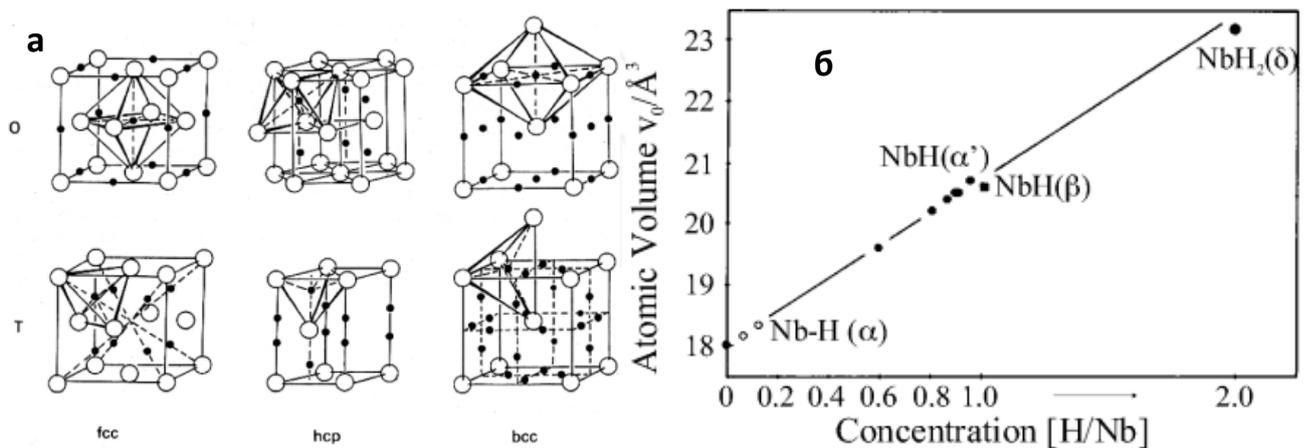


Рис. 1.12 Розміщення октаедричних та тетраедричних міжвузлових порожнин для різних типів кристалічної ґратки (а); приклад залежності об'єму комірки кристалічної ґратки від концентрації водню для ніобію [278] (б).

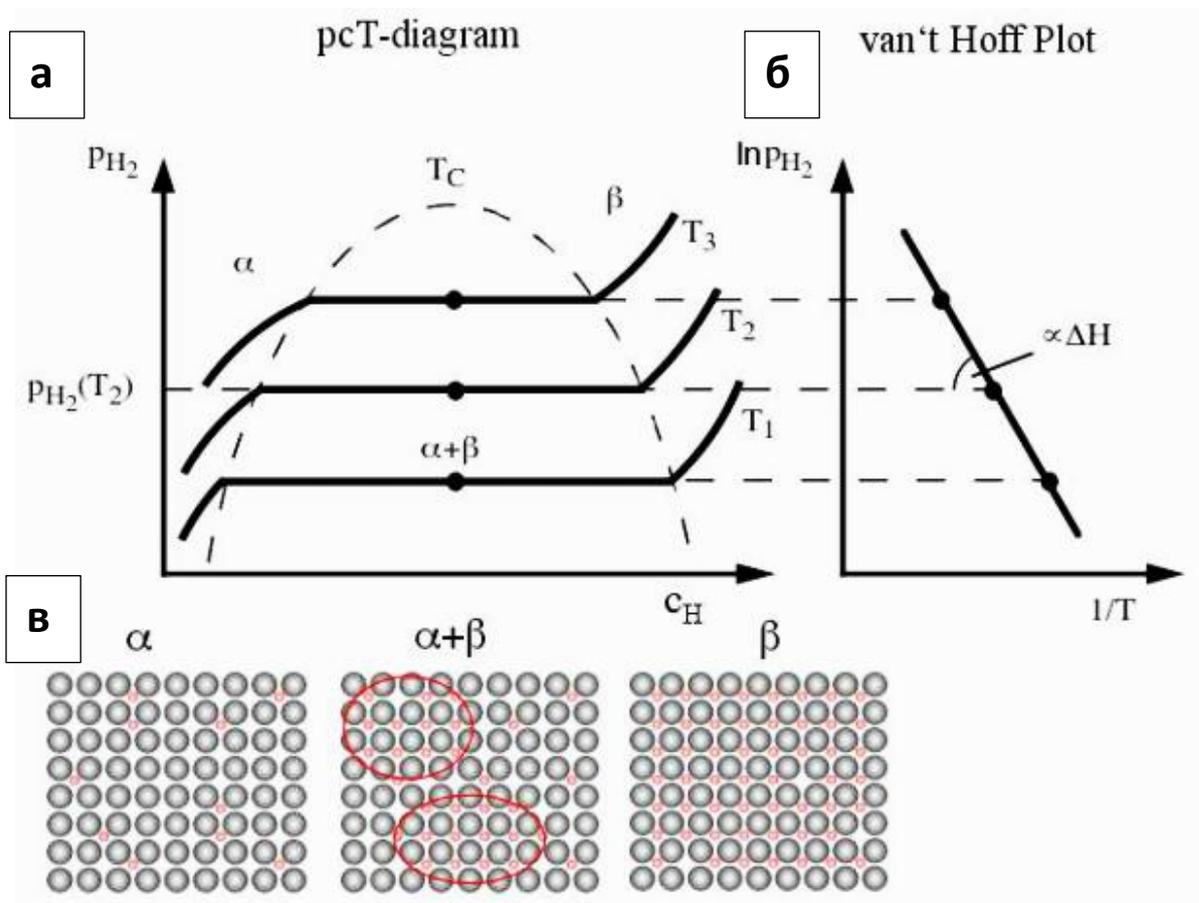


Рис. 1.13 Схематична ілюстрація характеристикних ізотерм у змінних тиск-концентрація (а), залежність Вант-Гоффа для величини рівноважного тиску (б), розміщення водню в ґратці металу у випадках наявності різних фаз (в). [278]

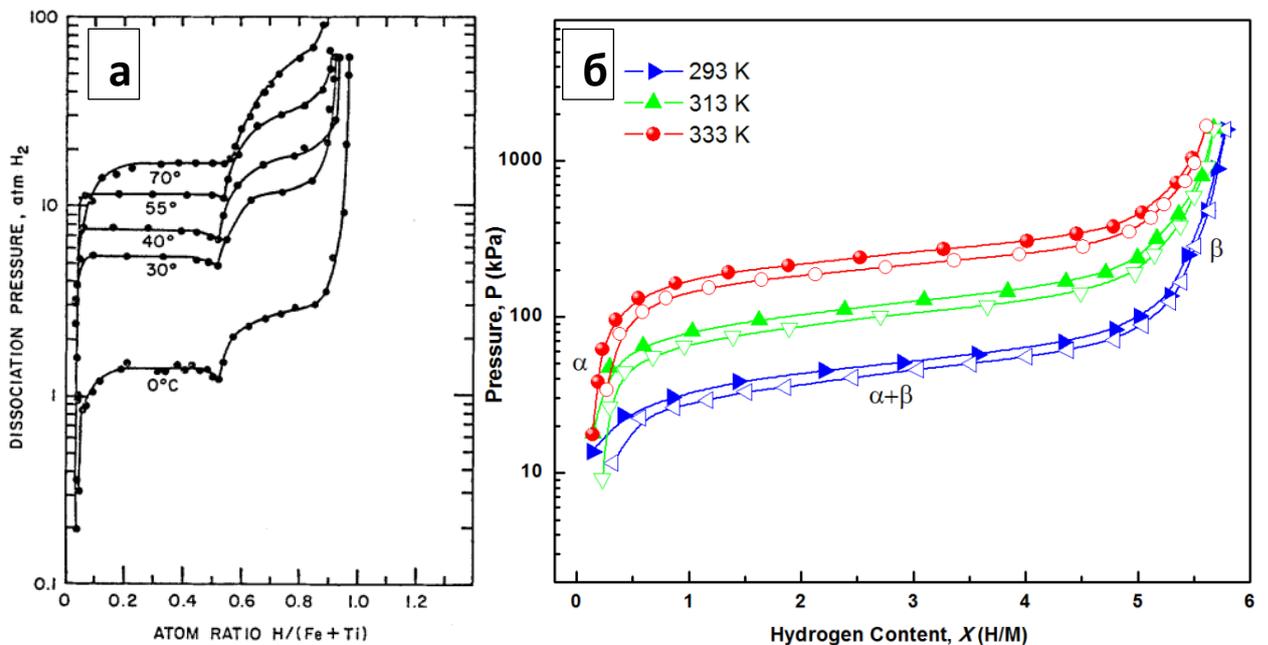


Рис. 1.14 Приклади вимірних ізотерм тиск-концентрація для системи TiFe-H [286] (а) та для системи $MnNi_{4.22}Co_{0.48}Mn_{0.15}Al_{0.15}-H$ [287] (б).

1.2.2. Роль кисню у складі поверхні сплаву LaNi_5

Домішкові гази, коли вони присутні у водні, що реагує з гідридоутворюючим сплавом, можуть суттєво впливати на характеристики та абсорбційну здатність інтерметалевих сплавів [279,288,289]. Це актуально і для сплаву LaNi_5 , хоча, LaNi_5 характеризується порівняно високою стійкістю до кисневих домішок, що містяться у водні [289–292]. Результати досліджень впливу кисню на LaNi_5 мають протиріччя щодо природи сполук, присутніх на його поверхні [293,294]. У роботах [280,289,290,292,295–300] вважається, що вплив кисню на властивості LaNi_5 пов'язаний з процесами сегрегації компонентів на поверхні. Згідно цих робіт, поверхня збагачується лантаном, оскільки поверхнева енергія лантана нижче, ніж у нікеля. Селективне окислення лантану на поверхні додатково знижує його поверхневу енергію. Поверхня сплаву значною мірою вкривається La_2O_3 (або $\text{La}(\text{OH})_3$), а атоми нікелю групуються, утворюючи великі кластери, які в деяких випадках перетинають поверхню, в результаті на поверхні сплаву є суміш Ni та La_2O_3 . Хемосорбція та асоціативна десорбція водню може відбуватися на частинках металевого нікелю, або на глибшому металевому шарі LaNi_5 . У роботах [301,302] експерименти показали, що в перших кількох поверхневих моношарах поряд з оксидом лантану є оксид нікелю. Крім того, вимірювання магнітної сприйнятливості показують, що первинна кластеризація нікелю відбувається під час десорбції водню, а не під час поглинання. Таким чином, виявляється, що оксидний шар, збагачений лантаном важливий скоріше тому, що він захищає від кисню матеріал, що лежить нижче. У ході процесів сорбції-десорбції водню нікель може залишатися неокисленим за рахунок відновлюючої водневої атмосфери [300]. У роботах [303–305], у рамках обговорення процесів активації інтерметалевих сплавів, зокрема LaNi_5 , пропонується наступне. Поверхня, під впливом повітря, збагачується лантаном і повністю окислюється, переважно до La_2O_3 . Фактично, на поверхні присутні оксиди, гідроксиди та карбіди. Нікель, що є на поверхні, повністю окислений. Він складається з NiO , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ і Ni_2O_3 , але останні два компоненти існують лише у кількох верхніх моношарах. Шар La_2O_3 поширюється на велику глибину,

порівняно з NiO, а останній присутній лише у вигляді тонких оксидних шарів. Тобто оксид NiO розподілений по поверхні La₂O₃ і поводить себе як система на металевому носії, яка має більш високу каталітичну активність до водню. Той NiO, що утворився на поверхні, може бути легко відновлений за допомогою водню, навіть при кімнатній температурі, з утворенням активних кластерів нікелю. Іншими словами, після активації NiO відновлюється до металевого стану та утворює систему Ni/La₂O₃. Це, своєю чергою, стимулює хемосорбцію водню, і збільшує швидкість реакції.

1.3. Висновки до розділу 1

У розділі розглянуто наявну інформацію з наукової літератури про явище ВІЕ, як основи методу аналізу ВІМС: її складові процеси, характеристики, емпіричні закономірності та теоретичні моделі. Розглянуто наявні роботи у яких метод ВІМС застосовується для аналізу водню, роботи із застосування ВІМС для дослідження процесів взаємодії водню з металами, роботи, які розглядають спектри вторинних іонів, отримані при аналізі гідридоутворюючих сплавів з воднем. Однак серед тематичної літератури немає робіт присвячених застосуванню ВІМС для аналізу процесів взаємодії водню із гідридоутворюючими або гетерними сплавами, попри серйозний потенціал застосування ВІМС саме для цього. Відповідно, необхідні дослідження ВІЕ при взаємодії гідридоутворюючих сплавів та визначення особливостей ВІЕ, пов'язаних із процесами взаємодії водню зі сплавами.

Далі розглянуто основи взаємодії водню із гідридоутворюючими матеріалами та роль кисню у взаємодії сплаву LaNi₅ з воднем. Оскільки досі немає єдиної думки щодо того, які хімічні сполуки присутні на поверхні за наявності у водні домішки кисню, то є підстави для подальших досліджень ролі кисню у складі поверхні LaNi₅, його комплексної взаємодії з компонентами сплаву, впливу на взаємодію сплаву з воднем.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОБЛАДНАННЯ, МЕТОДИКА ВИМІРЮВАНЬ ТА ПІДГОТОВКА ЗРАЗКІВ

2.1. Обладнання та деталі роботи вторинно-іонного мас-спектрометра, бомбардування, розпилення зразків

Установка, що використовувалася для ВІМС-досліджень складається з вакуумної камери, у якій розміщується досліджуваний зразок, тракту первинних іонів, системи аналізу та реєстрації ВІ. Тракт пучка ІІ та система аналізу ВІ обладнані диференціальними системами вакуумної відкачки – ртутним дифузійним насосом РН-50 з азотною пасткою та триодним магніторазрядним насосом НМТО-01-1 (ТРИОН-150). Камера зі зразком оснащена насосом НМТО-01-1, а також діодним магніторазрядним НМДО-025-1 (НОРД-250) та РН-50 з азотною пасткою. Для аналізу складу та вимірювання парціальних тисків газів у камері зі зразком, вона оснащена газовим мас спектрометром МХ7304, а також трьома манометричними датчиками: двома ПМИ-2 та ПММ-46. Величини струмів виміряні з датчиків ПМИ-2 використовувалися для калібрування коефіцієнтів чутливості для ПММ-46 та МХ7304 до тисків газів, які використовувалися при дослідженнях. Величина тиску залишкових газів у камері зі зразком після відкачки та прогріву камери становила $\sim 1-2 \times 10^{-9}$ Торр, найбільший вклад у зазначену величину був обумовлений газами Аг та Н₂. При роботі іонного джерела підвищувався тиск аргону через напуск його до джерела, а також тиск інших газів (Н₂, СН₄, СО₂) через іонно- та електронно-стимульовану десорбцію молекул цих газів з поверхонь.

Тракт пучка ІІ включає джерело іонів, систему екстракції, фокусування і відхилення ІІ. У якості джерела іонів в установці використовується газове джерело типу Пеннінга з холодним катодом. При використанні аргону як робочого газу джерела іонів, забезпечуються такі параметри первинного пучка: енергія іонів до 18 кЕВ, густина струму до 200 мкА/см² (у сфокусованому режимі), повний струм пучка до 10 мкА. Схема тракту пучка ІІ наведена на Рис. 2.1.

При проведенні досліджень енергія іонів аргону, що бомбардували поверхню зразків, складала 12 кеВ при вимірюваннях $I_{ВІ}$ ПВІ та 20 кеВ при вимірюваннях $I_{ВІ}$ НВІ. Величина енергії визначалася сумою складових ~ 3 кеВ при прискоренні іонів від межі плазми (потенціал якої близький до потенціалу аноду) до катоду джерела іонів, 13 кеВ при прискоренні та формуванні пучка екстрагуючою оптикою, а також ± 4 кеВ за рахунок прискорення/уповільнення при досягненні поверхні зразка, яка підтримувалася під потенціалом ± 4 кВ.

Для визначення впливу іонного розпилення на перебіг процесів на поверхні нерідко проводять вимірювання струмів ВІ залежно від густини струму первинних іонів [306–308]. У подібних експериментах, як і в будь-яких ВІМС вимірюваннях, важлива точність регулювання і вимірювання густини струму пучка ПІ, оскільки струм ВІ, що вимірюється, в першому наближенні, прямо пропорційний струму первинного пучка. Найпростішим і найпоширенішим засобом вимірювання струму первинних іонів є колектор типу циліндра Фарадея. В обговорюваній установці (Рис. 2.1) колектор 6 змонтований у камері зі зразком 7. Направлення пучка ПІ на зразок або в колектор здійснюється зміною потенціалів відхиляючих пластин 5. Для вимірювання струму пучка ПІ під час досліджень застосовувалося керування потенціалом відхиляючих пластин 5 за допомогою генератора прямокутних імпульсів з регульованою амплітудою і прогальністю. Регулювання прогальності дозволяє задавати співвідношення часу, протягом якого пучок спрямований або в колектор, або на зразок [309]. Задавши прогальність імпульсів так, щоб більшу частину періоду іонний пучок потрапляв на мішень, а деяку малу, але відому частину періоду – у колектор, можна безперервно вимірювати середній за часом струм первинного пучка. Співвідношення часток струму ПІ, що припадають на зразок і в колектор визначається прогальністю імпульсів.

Для забезпечення однорідності розподілу густини струму ПІ у рамках області поверхні досліджуваного зразка, ВІ емітовані з якої аналізуються мас спектрометром, використовується методика сканування сфокусованого пучка ПІ по поверхні зразка незалежно у двох вимірах. Для цього потенціали відхиляючих

пластин 5 модулюються змінною напругою з трикутною формою осцилограм. Варіювання амплітуди модуляції дозволяє задавати розміри області поверхні зразка, що опромінюється первинними іонами, та задавати середню щільність струму в центральній частині області. Однак використання такого способу зменшує середню щільність струму - величина зменшення пропорційна збільшенню розмірів області сканування. Для проведення досліджень параметри сканування підбиралися за критерієм досягнення однорідного розподілу струму ПІ у рамках області поверхні зразка з якої емітуються ВІ, котрі можуть проходити до детектора системи аналізу ВІ.

При роботі іонного джерела, з різних причин, струм пучка ПІ може змінюватися. За наявності можливості одночасно вимірювати струми ВІ та пучка ПІ можна компенсувати похибку вимірювання величини струму ВІ, спричинену флуктуаціями струму первинного пучка. Без урахування зміни властивостей та складу поверхні зразка внаслідок бомбардування іонним пучком або інших процесів (наприклад адсорбції), струм ВІ певного виду в певний момент часу є прямо пропорційним струму ПІ та виходу таких ВІ. У програмному забезпеченні, створеному для мас спектрометру була реалізована можливість нормування сигналу ВІ на вимірюваний струм первинного пучка за формулою:

$$I_{s.n.} = I_{s.m.} \times \frac{I_{p.s.}}{I_{p.m.}}, \quad (2.1)$$

де $I_{s.m.}$ - виміряний в кожен момент часу сигнал ВІ; $I_{p.m.}$ - виміряний у той же момент струм ПІ, $I_{p.s.}$ - задана користувачем величина (номінальне значення струму ПІ), $I_{s.n.}$ - нормоване значення струму ВІ у кожний момент часу. Її використання дозволяє суттєво зменшити похибки вимірювань струмів ВІ пов'язані з флуктуаціями струму пучка ПІ. Ця компенсація використовувалася у вимірюваннях, результати яких наведено у наступних розділах.

ВІ, що емітуються у наслідок бомбардування поверхні досліджуваних зразків, витягуються і фокусуються системою лінз ВІ та спрямовуються у магнітний мас-аналізатор (частина мас спектрометру МИ1201) секторного типу для розділення за величинами відношення маси до заряду ВІ. ВІ, що пройшли

магнітний аналізатор, далі проходять через секторний енергофільтр і потрапляють на вхідний електрод вторинного електронного помножувача (ВЭУ-1А), вихідний струм з якого перетворюється у пропорційну йому величину напруги за допомогою електрометричного трансімпедансного підсилювача. Схема системи аналізу ВІ наведена на Рис. 2.2

Номінальний кут між напрямком руху ПІ та нормаллю до поверхні зразка відповідно до проекту конструкції установки складає 60° . Проте відомо [53,180], що для приладів ВІМС з магнітним аналізатором та необхідністю прикладення потенціалу до зразка для екстракції ВІ, електричне поле між поверхнею зразка та вхідним електродом мас спектрометра впливає на рух ПІ і може помітно змінити кут падіння та густину струму ПІ, що бомбардують поверхню зразків. Для оцінки впливу поля на траєкторії руху ПІ при наближенні до поверхні зразку в умовах аналізу ПВІ та НВІ було проведено моделювання з використанням чисельних розрахунків за методом скінченних елементів з наближеними до дійсних геометричними параметрами зразка та екстрагуючих електродів. Результати розрахунків показали, що фактичний кут падіння ПІ складає 52° у режимі аналізу НВІ та 70° у режимі аналізу ПВІ, що відповідає різниці у густині струму в 1.8 разів між режимами аналізу ПВІ та НВІ. Така величина різниці була підтверджена експериментальним вимірюванням густини струму ПІ за допомогою колектора з малою апертурою, що був встановлений на місце зразка. При зазвичай використовуваних параметрах пучка ПІ, виміряні величини густини становили $j_p = 9.5 \text{ мкА/см}^2$ у режимі аналізу ПВІ та $j_p=18 \text{ мкА/см}^2$ у режимі аналізу НВІ.

При проведенні досліджень роздільна здатність мас-аналізу ВІ, $m/\Delta m$, становила ~ 500 на половині висоти піку. Ширина смуги пропускання енергетичного фільтра ВІ становила $\sim 10 \text{ эВ}$, а центр смуги пропускання фільтра розташовувався на величину початкової енергії ВІ 3-4 еВ.

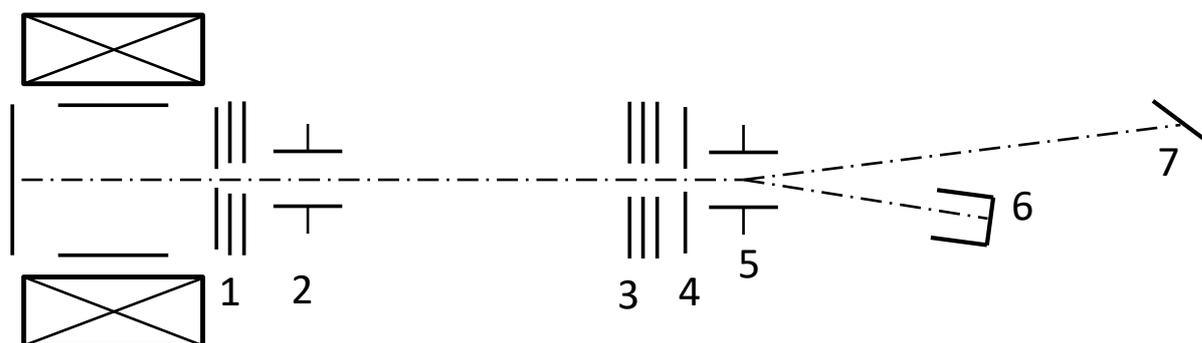


Рис. 2.1 Спрощена схема тракту пучка первинних іонів: 1 – джерело іонів з екстрагуючою оптикою, 2 – пластини першої пари коректорів (горизонтальний та вертикальний), 3 – одинарна електростатична лінза, 4 – діафрагма 5 – пластини другої пари коректорів (горизонтальний та вертикальний), 6 – колектор іонів (чаша Фарадея), 7 – досліджуваний зразок.

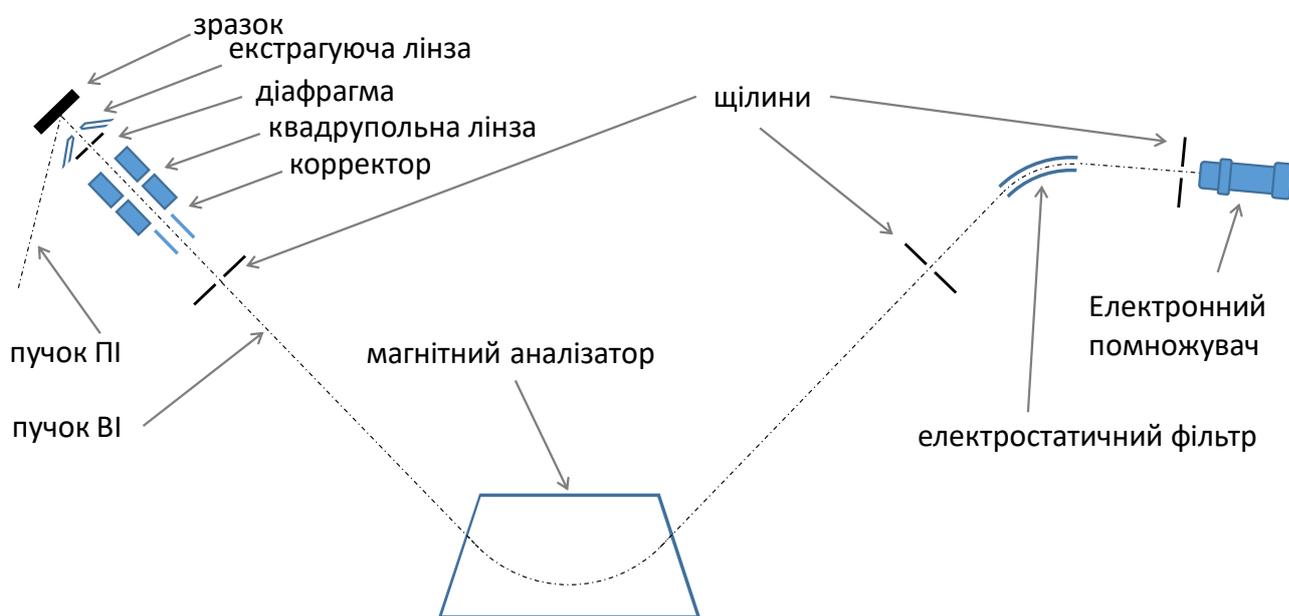


Рис. 2.2 Спрощена схема іонно оптичної системи аналізу вторинних іонів.

Для порівняльної оцінки швидкості розпилення та визначення наскільки значним є вплив різниці густини струму, кута падіння та енергій ПІ у режимах аналізу ПВІ і НВІ були проведені спеціальні експерименти. Очищена за допомогою бомбардування ПІ, поверхня зразків покривалася невеликою кількістю кисню або водню. Величини експозиції кисню та водню для одержання покриттів становили менше одного Ленгмюра. Пучок ПІ було вимкнено під час експозиції. На наступному етапі пучок ПІ швидко вмикався, при цьому записувалися зниження $I_{ВІ}$ кисневмісних або водневмісних ВІ при видаленні атомів адсорбованого кисню або водню у наслідок бомбардування пучком ПІ. Записані дані апроксимувалися спадаючою експоненціальною функцією:

$$I(t) = I_0 \exp(-t / \tau) + I_c \quad , \quad (2.2)$$

де I — інтенсивність ВІ, τ — характерний час розпилення (величина якого зворотно пропорційна швидкості розпилення), I_c — залишкова інтенсивність, I_0 — початкова інтенсивність обумовлена утворенням покриття адсорбованими атомами. Приклад залежностей наведено на Рис. 2.3. Величини характерного часу наведені у Таблиці 2.1 для різних зразків та ВІ.

Визначені середні величини характерного часу спаду як для кисню, так і для водню в режимі аналізу НВІ становили $\sim 70-80\%$ від значень, отриманих в режимі ПВІ. Відповідно, різниця швидкості розпилення є не настільки значною, як можна було б очікувати, беручи до уваги різницю у фактичній густині струму ПІ. Фактично менша за очікувану величина різниці насамперед обумовлена збільшенням коефіцієнта розпилення зі збільшенням кута падіння ПІ від нормалі до поверхні, що типово спостерігається у діапазоні $30-75^\circ$ [69].

При дослідженнях зразку сплаву TiFe, щоб отримати приблизно однакові швидкості розпилення у режимах аналізу НВІ і ПВІ для спрощення прямого порівняння результатів вимірювань для НВІ і ПВІ, щільність струму у режимі аналізу НВІ було зменшено у 1.3 рази.

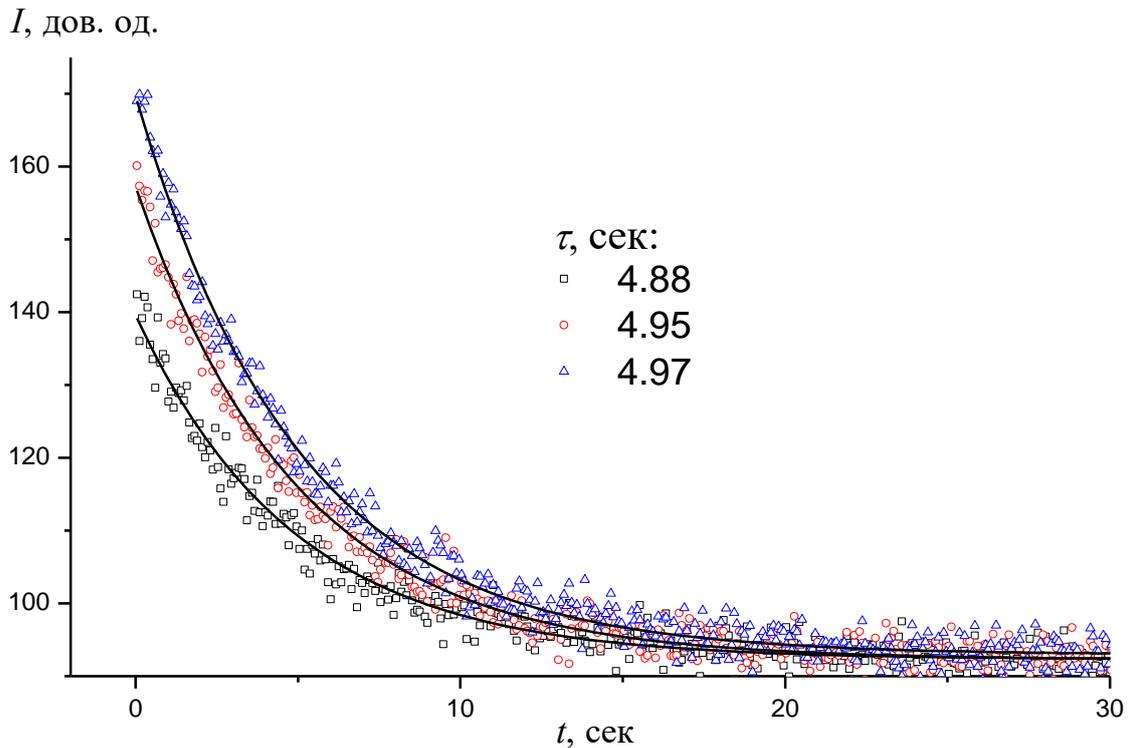


Рис. 2.3 Вимірні залежності інтенсивності емісії вторинних іонів O⁻ від часу розпилення, після експонування поверхні зразка сплаву $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$ в атмосфері кисню, які відповідають різним величинам покриття киснем, а також криві експоненціальної спадаючої функції (2.2), що застосовувалася для апроксимації вимірних залежностей.

Таблиця 2.1

Величини характерного часу видалення кисню або водню τ , визначені шляхом апроксимації функцією (2.2) залежностей інтенсивності емісії вторинних іонів від часу розпилення для досліджених зразків

Зразок	Характерний час: τ (сек.) {тип ВІ}	
	позитивні ВІ	негативні ВІ
TiFe	8,1 {TiO ⁺ }; 5,8 {Ti ₂ H ⁺ }; 5,8 {H ⁺ }	6,2 {O ⁻ }; 4,5 {H ⁻ }
Zr ₂ Fe	6,3 {ZrO ⁺ }	
Zr(V _{0.75} Fe _{0.25}) ₂	6,2 {VO ⁺ }; 6,7 {ZrO ⁺ }	
Zr ₆₅ V ₃₀ Ti ₅	6,7 {VO ⁺ }; 7,4 {ZrO ⁺ }	
Zr _{37.7} Ti _{4.7} Mn _{20.2} Fe _{37.4}	6,5 {ZrO ⁺ }; 4,7 {H ⁺ }	5,0 {O ⁻ }; 4,0 {H ⁻ }
LaNi ₅	4,1 {LaO ⁺ }	

При дослідженнях решти зразків таке зменшення густини струму не застосовувалося через порівняно невелику різницю фактичних швидкостей розпилення між режимами аналізу НВІ та ПВІ. Відповідно, швидкість розпилення у режимі аналізу НВІ для решти зразків є очікувано на 20—30% більшою ніж у режимі аналізу ПВІ. При проведенні деяких експериментів, густина струму спеціально зменшувалася для зменшення швидкості розпилення, тому для спрощення порівняння результатів отриманих при повній та зменшеній на певну величину густині струму, результати отримані при повній густині струму (~ 9.5 мкА/см² у режимі аналізу ПВІ та ~ 18 мкА/см² у режимі аналізу НВІ) надалі позначаються як отримані за «звичайної» густини струму $j_p = j_{\text{ном}}$, тоді як результати отримані при зменшеній густині струму позначаються із коефіцієнтом пропорційності до $j_{\text{ном}}$, наприклад $j_p = 0,2 \times j_{\text{ном}}$.

2.2. Система аналого-цифрового перетворення

Для збільшення точності, продуктивності та зручності вимірювань на установці, було розроблено та впроваджено низку інженерно-технічних систем та методик. Було створено систему аналого-цифрового перетворення (АЦП) та розроблено програмне забезпечення до неї, яке здійснює: отримання даних із блоку АЦП, відображення у інтерфейсі оператора мас спектрометра, запис, порівняння та сигналізацію змін значень різних вимірюваних параметрів, автоматизоване керування мас аналізатором, первинну математичну обробку записаних мас-спектрів. АЦП-система складається з чотирьох синхронно працюючих мікросхем сигма-дельта АЦП ADS1256 (компанії Texas Instruments). АЦП (ADC2) використовується для вимірювання інтенсивності емісії ВІ, АЦП (ADC3) - для вимірювання різниці потенціалів, що прискорює емітовані ВІ, АЦП (ADC4) - для вимірювання магнітного поля диспергуючого магніту мас-аналізатора. АЦП (ADC1) під'єднано до комутатора, який циклічно та послідовно підключає на вхід АЦП сигнал з 15+16 різних джерел. Наявність такої кількості каналів для вимірювання дозволяє практично одночасно вимірювати і контролювати багато параметрів, зокрема: дані датчиків тиску в різних секціях вакуумної системи, дані газового мас спектрометра, струм пучка

III, потенціали різних елементів іонно-оптичних систем. Блок-схема системи АЦП зображена на Рис. 2.4. Для мінімізації впливу змін температури та вологості повітря у приміщенні, компоненти вимірювальної системи розміщено у термостаті з підтриманням постійної робочої температури $36,7 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

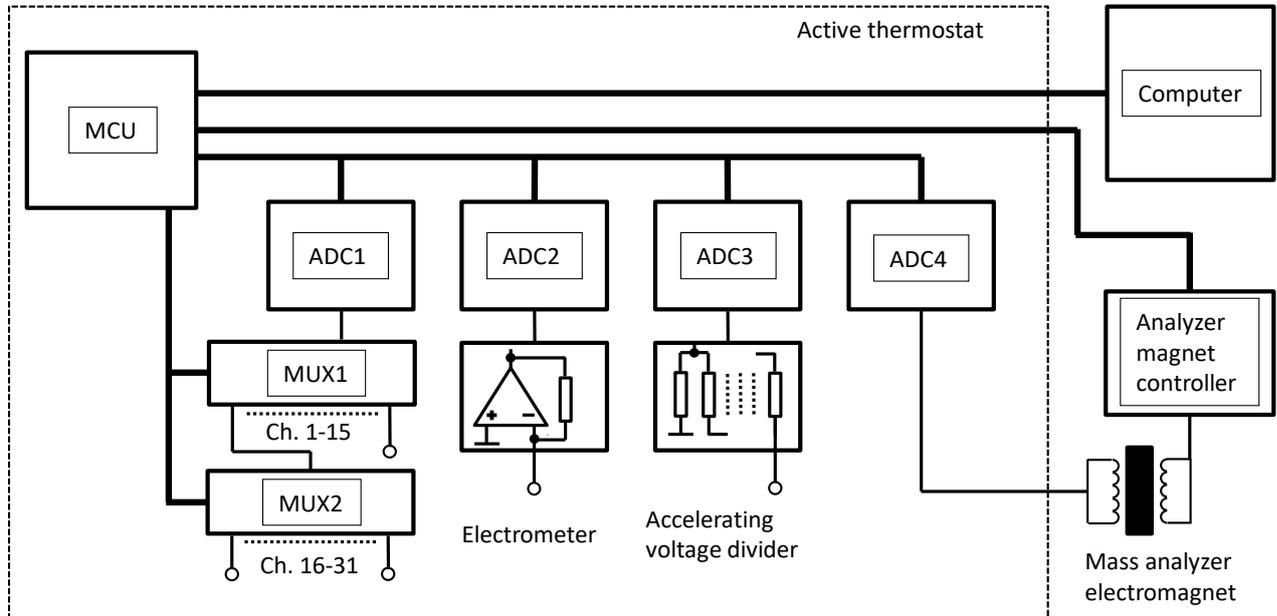


Рис. 2.4 Блок-схема системи аналого-цифрового перетворення.

2.3. Методика визначення масових чисел

Для достовірної ідентифікації піків, присутніх у мас-спектрах, обов'язковим є знання масових чисел, що відповідають цим пікам. При відомій енергії VI та індукції диспергуючого магнітного поля є можливість розрахувати масове число, яке відповідає поточному настроюванню мас-аналізатора у реальному часі. Ця можливість реалізована в програмному забезпеченні, що також дозволило реалізувати програмне керування мас-аналізатором, використовуючи обчислюєме значення масового числа, як параметр зворотного зв'язку. Розрахунок проводиться за формулою:

$$\frac{m}{z} = \frac{(Br)^2}{2E}, \quad (2.3)$$

де m – маса частинки (VI), z – заряд, B – індукція магнітного поля мас-аналізатора, r – ефективний радіус кривизни траєкторії частинок, що проходять

через мас-аналізатор, E – енергія частинок, що проходять як магнітний аналізатор, так і енергофільтр.

Індукція магнітного поля мас-аналізатора визначається за допомогою вимірювання та числового інтегрування величини електрорушійної сили (ЕРС), що виникає у вимірювальній обмотці диспергуючого електромагніту. Оскільки зміна магнітного потоку через контур вимірювальної котушки, намотаної на диспергуючому електромагніті, викликає ЕРС, вимірювання та подальше інтегрування її величини дозволяє отримати величину індукції магнітного поля у залежності від часу:

$$\varepsilon(t) = C_1 \frac{dB}{dt}, \quad (2.4)$$

$$B(t) = \frac{1}{C_1} \int \varepsilon(t) dt + C_2, \quad (2.5)$$

де $\frac{dB}{dt}$ – швидкість зміни індукції магнітного поля мас аналізатора, ε - ЕРС індуквана зміною магнітного поля, C_1 – коефіцієнт пропорційності (враховує кількість витків вимірювальної обмотки, ефективну площу та ін.), C_2 – величина, яка відповідає значенню індукції магнітного поля на момент початку інтегрування.

Визначення величин констант C_1 та C_2 здійснюється за наявними піками в мас-спектрі ВІ з відомими масами з використанням співвідношень (2.3) та (2.5). Величина C_1 визначається геометричними параметрами мас-аналізатора та параметрами вимірювальної обмотки, тому її визначення проводиться одноразово після юстування мас-аналізатора. Значення C_2 знаходиться по піку ВІ з відомою масою після кожного включення електромагніту мас-аналізатора або перезапуску інтегратора.

Перевагами такого способу вимірювання індукції магнітного поля, у порівнянні з раніше застосованим вимірюванням за допомогою датчика Холла, є висока чутливість і роздільна здатність (до декількох мкТл при діапазоні вимірювання від нуля до ± 1.3 Тл у розробленій системі), на декілька порядків

менший ефективний рівень шумів, а також відсутність залежності коефіцієнту чутливості від температури, притаманної датчикам Холла.

2.4. Вимірювання та визначення величин інтенсивностей емісії ВІ

При дослідженнях, що включали вимірювання ділянок мас спектрів та величин I_{VI} , що відповідають умовам стаціонарної динамічної рівноваги, застосовувалася методика запису піків ВІ при скануванні величини m/z за рахунок варіювання індукції магнітного поля мас аналізатора, а також використовувалося визначення величин інтенсивностей за допомогою інтегрування (визначення площі) піків у записаних ділянках мас спектрів. Це проводилося за допомогою розробленого ПО, яке автоматично виконувало: видалення внеску невеликого зміщення нуля вимірюваного сигналу з АЦП та електрометричного підсилювача, визначення положення меж піків у записі ділянок мас спектрів, інтегрування піків та формування таблиці інтенсивностей для виявлених піків.

При вимірюваннях змін величин інтенсивностей, що відповідають змінам стану поверхні, спричиняємих дією досліджуваних процесів, мас аналізатор налаштовувався на максимум піку обраних ВІ і величини інтенсивності записувалися безперервно протягом часу таких вимірювань.

Роздільна здатність масового аналізу ВІ недостатньо висока для сепарації піків, що відповідають ВІ, які включають атоми металів, компонентів досліджених зразків та атоми водню і мають значення m/z які збігаються з іншими стабільними ізотопами ВІ металів, як ВІ $^{48}\text{Ti}^1\text{H}$ та ^{49}Ti . Через це, у разі потреби виконувалося розділення часткових внесків різних типів ВІ у величини інтенсивності таких піків шляхом розв'язування систем рівнянь, побудованих з використанням відомої розповсюдженості ізотопів елементів у складі ВІ та вимірних значень сумарної інтенсивності піків, що відповідають різним типам ВІ з одним значенням m/z :

$$I_m = \sum_k c_{km} I\{X_k\}, \quad (2.6)$$

де I_m – вимірjana сумарна інтенсивність піку з масовим числом m , $I(X_k)$ – розшукувана величина інтенсивності ВІ типу X_k , c_{km} – величина долі від

загальної інтенсивності іонів типу X_k , що приходиться на масове число m , яка базується на розповсюдженості ізотопів елементів, що є у складі VI типу X_k .

2.5. Досліджені зразки та їх підготовка

У роботі досліджувалися зразки сплавів TiFe, LaNi₅, Zr₂Fe, Zr₆₅V₃₀Ti₅, Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})₂, Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}. Інтерметаліди LaNi₅ та TiFe є чи не найбільш відомими сплавами-накопичувачами водню. Вони утворюють оборотні гідриди LaNi₅H₆ та TiFeH_{1.9} при тисках $\sim 10^5$ - 10^6 Па при температурі ~ 300 К [276,310]. Сплав TiFe є привабливим завдяки доступності його компонентів, але схильний до пасивації поверхні та потребує високої температури для активації/реактивації [289,310,311]. LaNi₅ менш схильний до пасивації [289] і його модифіковані варіанти застосовуються у більшості нікель-металогідридних (Ni-MH) акумуляторів [312]. Цирконій та деякі його сплави проявляють гетерні властивості - здатність поглинати та утримувати гази (за винятком благородних). Зокрема, Zr₂Fe є основою комерційного (компанія SAES, Італія) гетера ST198, варіанти сплаву Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})₂, у поєднанні з додатковим Zr, є основою гетерів ST707, ST178, а сплави складу Zr-V-Ti, завдяки низькій температурі активації та іншим властивостям, є основою гетерних покриттів надвисоковакуумних пристроїв [313,314]. Ці сплави мають великі величини ентальпії розчинення водню і тому поглинають та утримують його навіть при дуже малих тисках (10^{-3} - 10^{-11} Па) та температурах 300-700 К [315–317]. Фази (Zr-Ti)(Fe-Mn)₂, що є основними у сплаві Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}, мають невелику ентальпію розчинення водню та утворення гідриду (35 та ~ 30 kJ/mol H₂), тому у значних кількостях поглинають водень при тисках порядку атмосферного [318–321].

Характеристики процесів взаємодії водню з поверхнею усіх цих сплавів є актуальним предметом досліджень. Перекриття та різниця компонентного складу між ними надають можливості для з'ясування впливу складу матриці на закономірності емісії VI, зокрема на закономірності пов'язані з воднем. Різниця у властивостях взаємодії сплавів з воднем надає можливість виявлення взаємозв'язку цих властивостей із характеристиками емісії VI.

Додатково до ВІМС-досліджень, для зразків сплавів $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$, Zr_2Fe , $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$ був проведений рентгеноструктурний аналіз. Рентгенограми вимірювалися з допомогою дифрактометра Shimadzu XRD 6100 з використання випромінювання $Cu\ K\alpha$ (1.5406 Å). Рентгенограми зразка Zr_2Fe налічували піки, що відповідають кубічній Zr_2Fe та тетрагональній Zr_2Fe фазам, а також піки малої інтенсивності орторомбічної Zr_3Fe . Рентгенограма $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$ налічувала піки кубічної структури Лавеса C15 $Zr(V-Fe)_2$ та декілька піків низької інтенсивності пов'язаних із гексагональною C14 $Zr(V-Fe)_2$, та кубічною структурою $Zr_6(V-Fe)_{23}$ типу Th_6Mn_{23} . Рентгенограма $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$ налічувала піки гексагональної фази Лавеса C14 $(Zr-Ti)(Mn-Fe)_2$ та кілька піків малої інтенсивності фази $\alpha-(Zr_{1-x}Ti_x)$.

Додатковий СЕМ-аналіз поверхні зразків $TiFe$ та Ti проводився з використанням мікроскопа JEOL JSM-840, СЕМ+ЕДРС-аналіз поверхні зразка $Zr_{65}V_{30}Ti_5$ - з використанням JEOL JSM-7001F.

Для проведення ВІМС-досліджень зразки $TiFe$, $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$, $Zr_{65}V_{30}Ti_5$, $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$ вирізалися з монолітних злитків відповідних сплавів та мали розмір приблизно $8 \times 5 \times 2$ мм³. Зразок нікелю мав розміри $8 \times 12 \times 0,5$ мм³, зразок танталу - $\sim 14 \times 18 \times 0,25$ мм³, зразок цирконію мав діаметр 15 мм і товщину 2 мм. Зразок сплаву Zr_2Fe мав форму диска з товщиною ~ 3 мм та діаметром 11 мм. Поверхня цих зразків механічно полірувалася, після чого зразки промивалися органічними розчинниками та дистильованою водою. Зразки сплаву $LaNi_5$ були дисками товщиною ~ 1 мм та діаметром 8 мм спресованими з порошку сплаву (розміри гранул 0,1-1 мм).

Зразки досліджених сплавів та металів відпалювалися *in situ* при температурах 900 – 1200 К протягом години, після отримання необхідних вакуумних умов у камері. Для нагрівання зразків використовувався безконтактний підігрів за допомогою омичного нагріву танталової стрічки, розташованої навпроти зворотної сторони зразка. Діапазон температур зразків у режимі аналізу НВІ був обмежений зверху величиною 600-750 К через значну термоелектронну емісію з танталової стрічки підігрівача зразків при

температурах більше зазначених, яка спричиняла погіршення вакуумних умов через електронно-стимульовану десорбцію, а також перевантаження блока живлення, що забезпечував робочий потенціал зразка (-4 кВ). Перед дослідженнями зі зразками Zr_2Fe , нікелю та цирконію конструкцію підігрівача зразка було оснащено екраном для блокування екстракції термоелектронів, що дозволило проводити аналіз НВІ у повному діапазоні температур для цих зразків.

2.6. Похибки вимірювань

При вимірюваннях інтенсивностей емісії ВІ, величина випадкової похибки для вимірних величин оцінювалася за наступним виразом:

$$\Delta I = \sqrt{\left(I_1 \sqrt{\frac{I}{I_1}}\right)^2 + (I f_{in})^2}, \quad (2.7)$$

де I – виміряна величина інтенсивності, I_1 – величина інтенсивності, яка відповідає детектуванню одного іона, f_{in} – величина флуктуації коефіцієнта чутливості мас спектрометра та системи реєстрації. Внесок першого доданку є найбільшим при малих величинах інтенсивності і відповідає випадковій флуктуації числа детектованих іонів (за розподілом Пуассона). Величина I_1 визначалася експериментально і складала від 0,01 до 0,04 відн. од., в залежності від типу ВІ. Величина f_{in} також оцінювалася експериментально і для оцінки похибок за виразом (2.7) використовувалося значення $f_{in}=0,003$. У якості величини похибки ΔI величин інтенсивності, визначених за допомогою розрахунків із застосуванням співвідношень розповсюдженості ізотопів (за виразом 2.6), використовувалася величина ΔI , порахована для вимірної (сумарної) величини інтенсивності піку із нехтуванням похибками для величин розрахованих парціальних внесків, що віднімалися від сумарної величини інтенсивності піку.

У випадках вимірювань інтенсивностей деяких ВІ, що досліджувалися, не можна повністю виключити внесок неідентифікованих типів ВІ, що мають теж саме масове число. Відповідно, внески від таких неідентифікованих ВІ можуть бути джерелом систематичної похибки у вимірних величинах інтенсивності.

При обробці результатів вимірювань впливу тиску газів у камері також враховувалося та компенсувалося зниження коефіцієнта чутливості мас спектрометра, пов'язане із розсіюванням іонів при зіткненнях із молекулами газу. Протягом вимірювань залежностей інтенсивностей емісії ВІ від тиску газів у камері зі зразком, відхилення фактичних величин тиску від заданих становило не більше $\pm 7\%$.

Температура досліджуваних зразків вимірювалася за допомогою термопари типу-К, гарячий спай якої приварювався до поверхні зразка при дослідженнях зразків TiFe, Zr₂Fe, Zr, Ni, або механічно фіксувався між зразком та оправкою зразка при дослідженні Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}, Zr₆₅V₃₀Ti₅, Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})₂, LaNi₅. Оцінка похибки вимірювань температури склала -6...+2% при вимірюваннях з приварюванням гарячого спаю термопари до зразку.

2.7. Висновки до розділу 2

У розділі описано експериментальне обладнання, алгоритми та методики розрахунків, що були розроблені та задіяні у проведенні досліджень, описано умови експериментів, методику вимірювань, методику підготовки досліджених зразків. Для виконання досліджень було: модернізовано іонно оптичну систему пучка первинних іонів та екстрагуючу лінзу для формування пучка ВІ, розроблено проміжну одиночну лінзу для фокусування пучка первинних іонів, створено систему відхилення та сканування пучка ІІІ, систему вимірювання струму первинних іонів, розроблено багатоканальну систему аналого-цифрового перетворення для вимірювання струмів іонів та інших експериментальних параметрів, розроблено програмне забезпечення (інтерфейс користувача) для користування системою АЦП та автоматичного керування мас спектрометром, а також для первинної математичної обробки мас спектрів ВІ.

РОЗДІЛ 3
ВПЛИВ ТИСКУ ВОДНЮ, ТЕМПЕРАТУРИ ТА ГУСТИНИ СТРУМУ
ПУЧКА ПЕРВИННИХ ІОНІВ НА ІНТЕНСИВНОСТІ ЕМІСІЇ
ВТОРИННИХ ІОНІВ В УМОВАХ СТАЦІОНАРНОЇ ДИНАМІЧНОЇ
РІВНОВАГИ

3.1. Результати для сплаву TiFe

Оглядові мас спектри ВІ, розпилених з поверхні зразка сплаву TiFe, наведено на Рис. 3.1. Мас спектри ПВІ включають атомарні іони компонентів сплаву, кластерні іони, що містять атоми Fe і Ti, а також багатоатомні іони, які містять атоми компонентів сплаву та атоми водню, кисню і вуглецю. Найбільша інтенсивність емісії серед ПВІ спостерігається для ВІ, що містять атоми титану. Інтенсивність емісії атомарних іонів Fe^+ значно нижче інтенсивності емісії Ti^+ . Це спостерігалася авторами роботи [322], а також авторами роботи [323] після того, як було розпилено поверхневий оксидний шар при дослідженнях зразка необробленого сплаву TiFe. Ця різниця пов'язана зокрема з різницею в енергії іонізації атомів титану (6.83 eV) і атомів заліза Fe (7.90 eV). У мас спектрах НВІ досить інтенсивними є емісії ВІ: H^- , C_2^- , O^- , C^- , Cl^- , F^- . Також присутні поліатомні іони, що включають атоми компонентів сплаву та атоми H, O та C. Атомарні ВІ Fe^- вдалося ідентифікувати з урахуванням природньої поширеності ізотопів заліза у мас спектрах зразків TiFe, а от атомарні іони Ti^- достовірно виявити не вдалося, що спричинено замалим виходом таких іонів через досить малу величину спорідненості до електрона (0.075 eV) [324]. Наявність різноманіття ВВІ здебільшого обумовлена хемосорбцією молекул водню на поверхні та, меншою мірою, наявністю залишкового водню в об'ємі зразка та хемосорбцією молекул H_2O із залишкового вакууму в камері зразка. Наявність ВІ з киснем та вуглецем здебільшого обумовлена присутністю невеликої їх кількості у об'ємі зразка, оскільки в результатах вимірювань при різних j_p виходи ВІ з вуглецем та киснем у складі значно не відрізнялися, тоді як, якби їх джерелом була адсорбція з газової фази, їх кількість на поверхні і виходи їх ВІ мали б відрізнятися при різних j_p (при кількостях не наближених до насичення поверхні).

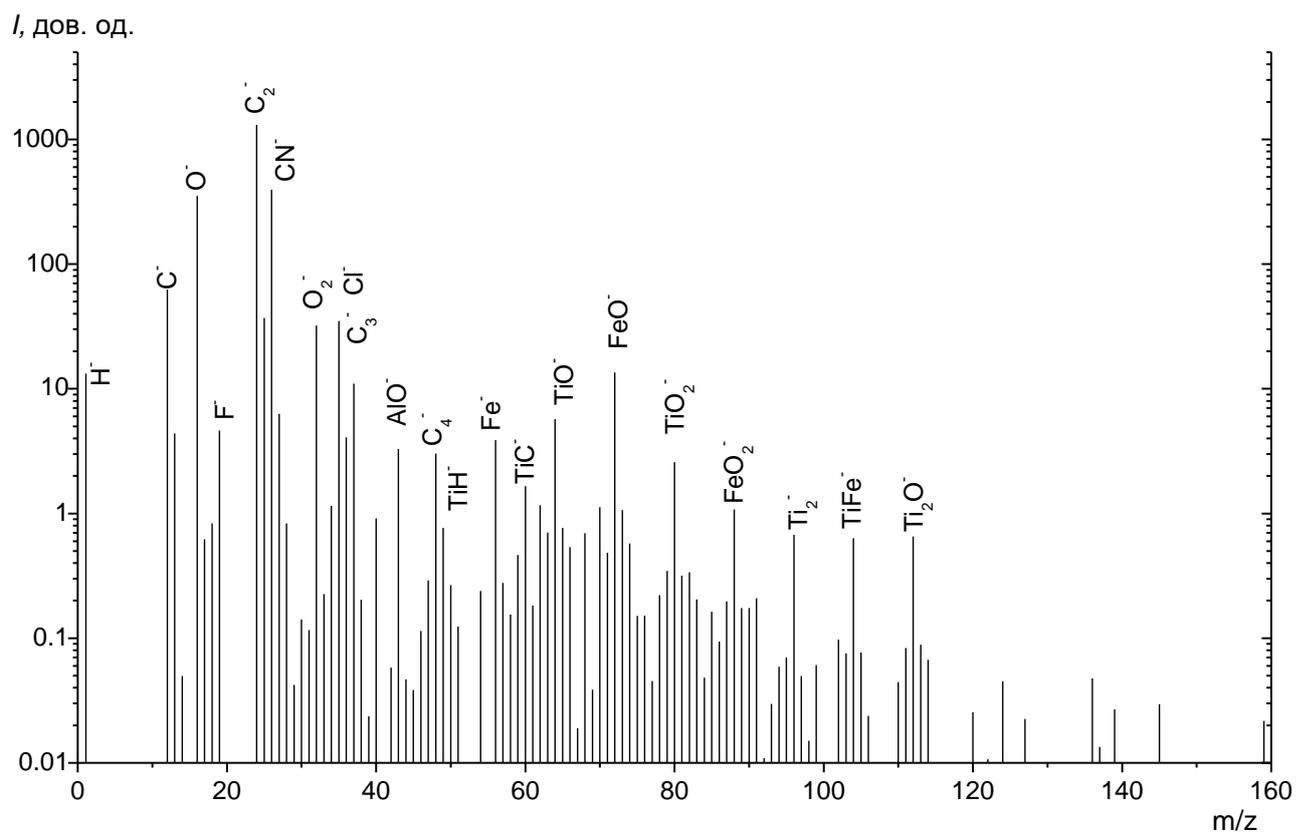
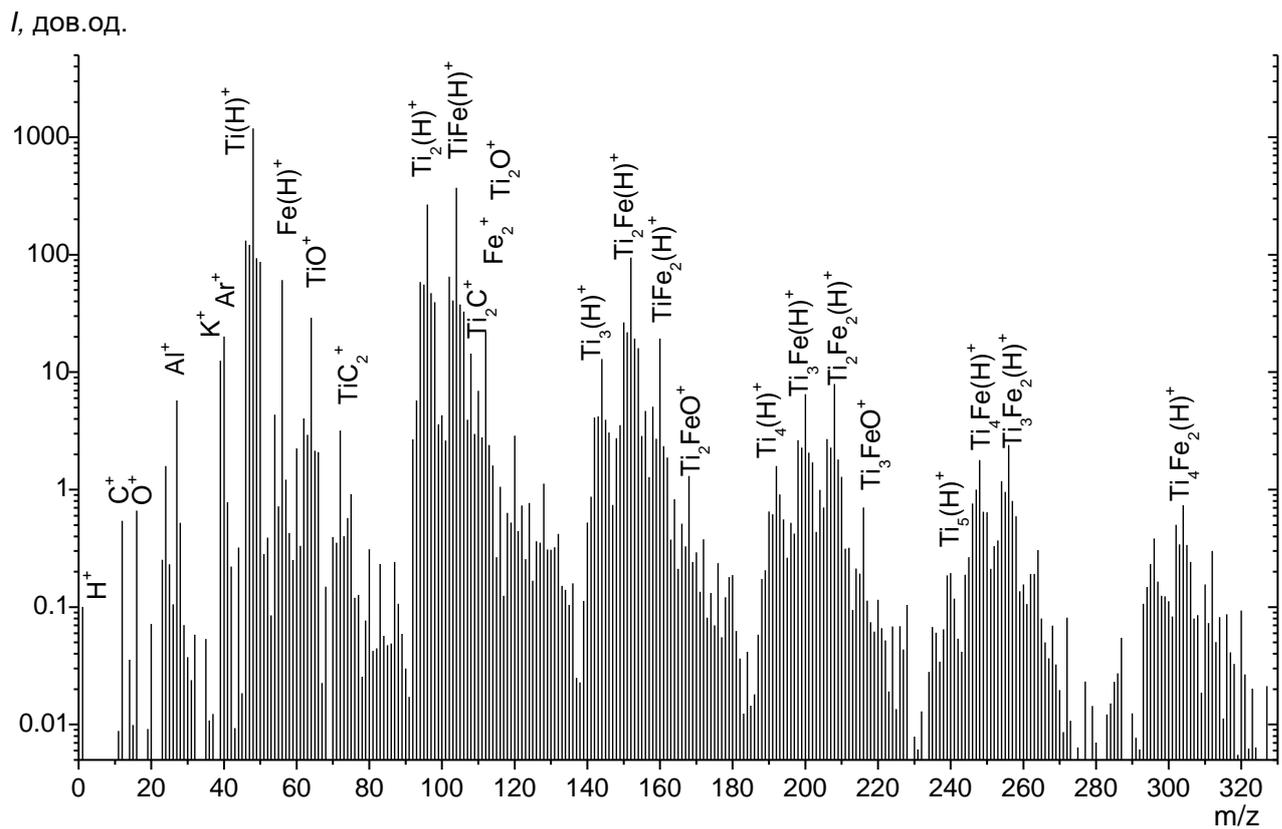


Рис. 3.1 Оглядові мас спектри позитивних та негативних вторинних іонів, розпилених з поверхні сплаву TiFe.

Для встановлення впливу присутності водню і його концентрації на поверхні зразка на виходи різних ВІ було проведено вимірювання залежностей $I_{\text{ВІ}}$ від парціального тиску водню у камері зразка. Результати вимірювань наведено на Рис. 3.2. Залежності $I_{\text{ВІ}}$ від параметрів експериментів (за відміченими винятками) наведено для піків іонів, що мають у складі найбільш поширені ізотопи: ^{48}Ti та ^{56}Fe . Наприклад, залежності із позначенням $\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{H}^+$ на малюнках побудовано з використанням величини інтенсивності піку з $m/z = 257$, після вилучення внеску іонів Ti_3Fe_2^+ .

Збільшення парціального тиску водню призводить до збільшення $I_{\text{ВВІ}}$, що зумовлено збільшенням концентрації хемосорбованого водню на поверхні сплаву. У мас спектрі ПВІ, при збільшеній концентрації водню присутні іони типу $\text{Ti}_n\text{Fe}_m\text{H}_k^+$, де $n, m = 0, 1, 2, \dots$ за виключенням ($m \geq 2$ при $n = 0$). Слід зазначити, що загалом зі збільшенням кількості атомів металів у складі кластерних іонів їх $I_{\text{ВІ}}$ зменшуються. У випадку коли $(n + m) \geq 2$, також присутні еквівалентні ВВІ з $k = 2$ та $k = 3$, наприклад Ti_2H_3^+ , TiFeH_3^+ . Для позитивних ВІ з одним атомом металу у складі іонів, тобто для FeH_k^+ або TiH_k^+ , спостерігаються тільки іони з $k = 1$ та $k = 0$.

У мас спектрах НВІ, за присутності водню на поверхні, виявлено ВІ MeH_k^- , де $k \leq 4$ для $\text{Me}=\text{Ti}$ і $k \leq 3$ для $\text{Me}=\text{Fe}$, а також TiFeH_m^- , $m = 1, 2, 3$. $I_{\text{ВІ}}$ негативних кластерних іонів з великим числом атомів металу є замалою для достатньо точного вимірювання залежностей. Серед негативних ВВІ вихід іонів Н найбільший.

Для позитивних ВІ схожість залежностей $I_{\text{ВВІ}}$ від парціального тиску водню є характерною для більшості іонів типу Me_nH^+ : для TiH^+ , FeH^+ , Ti_2H^+ , TiFeH^+ залежності практично однакові, для ВІ з $n \geq 3$ залежності мають дещо менший нахил, ніж для ВВІ з $n < 3$, залежності інтенсивності для ВВІ Me_nH_m^+ з $m > 1$ (наприклад, Ti_2H_2^+) мають більший нахил, особливо в області менших тисків водню. На відміну від позитивних ВВІ, негативні ВВІ можуть включати значно більше число атомів водню на атом металу, прикладом є TiH_4^- та FeH_3^- . Окрім цього, починаючи з певної концентрації водню на поверхні, виходи негативних

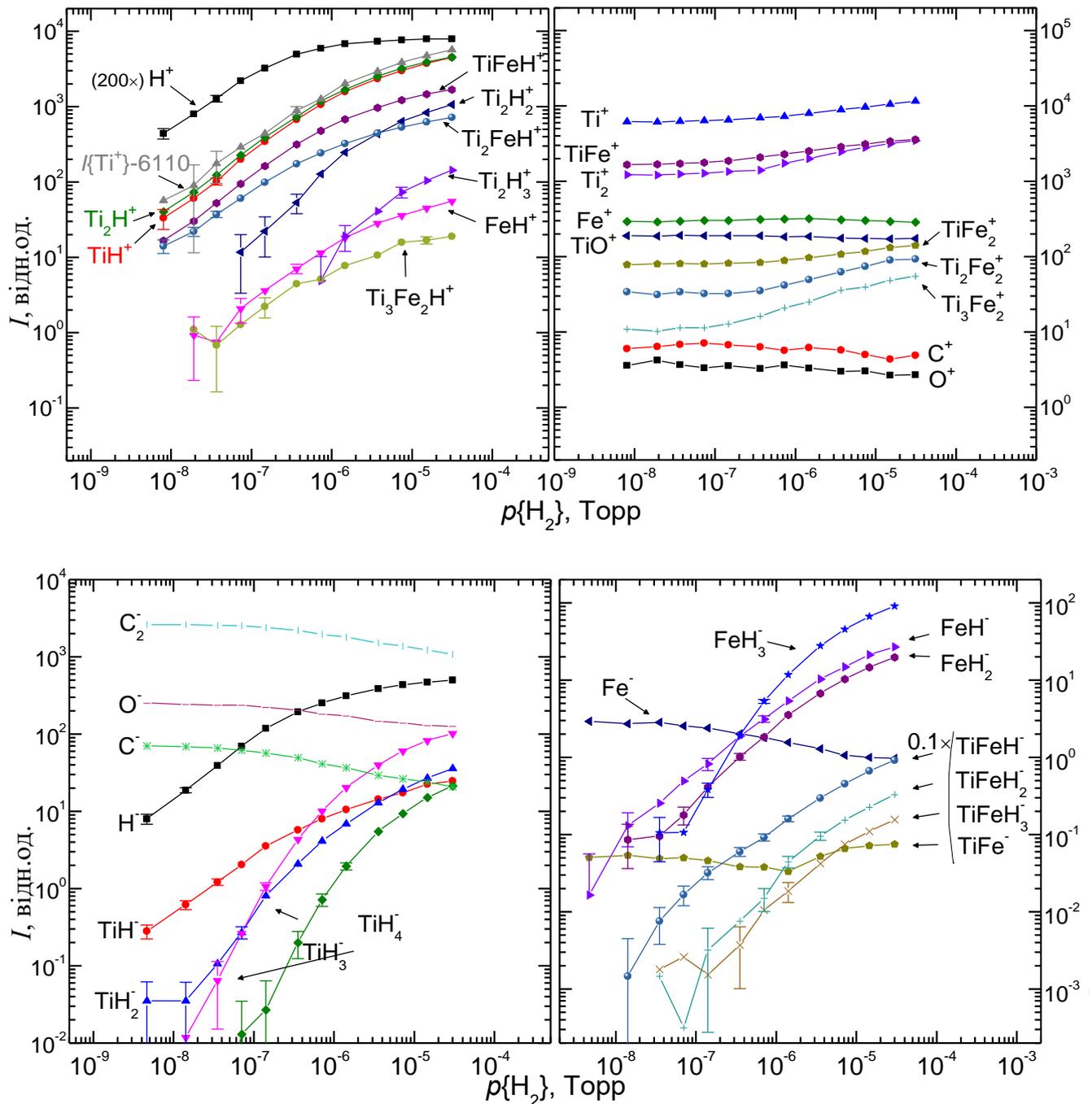


Рис. 3.2 Залежності інтенсивності емісії вторинних іонів, розпилених з поверхні зразка сплаву TiFe, від парціального тиску водню у камері зразка, $T=333$ К для ПВІ, $T=358$ К для НВІ, $j_p=j_{nom}$.

іонів з великим числом атомів водню можуть перевищувати виходи для іонів з меншим числом атомів водню. Наприклад, інтенсивність емісії для TiH_3^- вище, ніж для TiH^- і TiH_2^- , а для FeH_3^- вона вище, ніж для FeH^- і FeH_2^- . Як і для позитивних ВВІ, для негативних ВВІ також простежується тенденція до збільшення нахилу залежності $I_{ВВІ}$ від тиску водню зі збільшенням числа атомів водню у іоні.

Вимірювання показали, що виходи деяких ВІ, що не містять водень, змінюються зі збільшенням тиску водню. Для позитивних іонів Ti^+ та кластерних іонів з титаном у складі спостерігається збільшення інтенсивності емісії з підвищенням тиску водню. Разом з водневмісними ПВІ на Рис. 3.2 також наведено криву для різниці $I_{ВІ}\{Ti^+\} - 6110$ відн. од., що має практично таку ж залежність, як і $I_{ВІ}\{TiH^+\}$. Таким чином, залежність виходу іонів Ti^+ від тиску водню описується сумою двох компонент: константи, не залежної від кількості водню (~ 6110 відн. од.) та змінної компоненти, що має таку ж залежність як TiH^+ або Ti_2H^+ . В межах точності вимірювань таке розділення на компоненти може бути реалізовано і для інших ВІ металів, таких як Ti_2^+ , $TiFe^+$, $Ti_3Fe_2^+$ та інших, для котрих, як і для Ti^+ , спостерігається збільшення виходу зі збільшенням концентрації водню на поверхні. Збільшення виходу іонів Ti^+ та кластерних іонів з титаном, зумовлене присутністю дейтерію у випадку дослідження титану з дейтерієм, вже відмічалось в роботах [325,326]. Отримані ж у цій роботі результати вказують, що навіть якщо титан легувати залізом, замінюючи залізом половину атомів, то викликане воднем збільшення виходу позитивних металевих іонів з титаном певною мірою зберігається. Виходи іонів Fe^+ , кисневмісних ПВІ, та ПВІ з вуглецем практично не залежать від концентрації водню на поверхні. Той факт, що виходи металевих ПВІ з титаном можна розкласти на залежну та незалежну від концентрації водню компоненти може свідчити, що ці ВІ, окрім утворення за рахунок розпилення з поверхні без наявності водню, можуть додатково утворюватися при розпиленні з водневмісних структур на поверхні, при цьому втрачаючи атоми водню зі свого складу [250,327].

Для з'ясування впливу вкладу розпилення при бомбардуванні ПІ у процесі, що відбуваються в даних експериментальних умовах, було проведено додаткові вимірювання залежностей $I_{\text{ВІ}}$ від парціального тиску водню в камері зразка при п'ятикратно зменшеній густині струму ПІ. Залежності, отримані при різних значеннях j_p , наведено на Рис. 3.3. Оскільки п'ятикратне зменшення j_p (за умови незмінного складу/стану поверхні) викликає пропорційне зменшення $I_{\text{ВІ}}$, значення ординат отриманих залежностей $I_{\text{ВІ}}$, для більш зручного порівняння з результатами, отриманими при $j_p = j_{\text{ном}}$, було віднормовано на величину зменшення j_p - помножено на п'ять. Також виявилось, що якщо значення абсцис даних отриманих при $j_p = 0,2 \times j_{\text{ном}}$ також помножити на п'ять, то криві залежностей, отримані при $j_p = 0,2 \times j_{\text{ном}}$, дуже добре перекриваються з залежностями, отриманими при $j_p = j_{\text{ном}}$. В межах похибок, залежності $I_{\text{ВІ}} = f(p\{\text{H}_2\})$ перекриваються для усіх ВІ, за винятком кисневмісних ВІ, для яких нормовані значення інтенсивності є трохи вищими при $j_p = 0,2 \times j_{\text{ном}}$.

Повний збіг подвійно-нормованих залежностей, представлених на Рис. 3.3 свідчить, що в даних експериментальних умовах рівноважне значення концентрації водню на поверхні визначається виключно відношенням величини парціального тиску водню до величини густини струму ПІ, а не окремими значеннями цих параметрів. Інакше кажучи, адсорбція водню та розпилення пучком ПІ - єдині процеси, які значно впливають на концентрацію водню на поверхні у даних умовах.

Результати вимірювань впливу температури зразка на $I_{\text{ВІ}}$ ряду позитивних ВІ при підвищеному парціальному тиску водню, які ілюструють ефект підвищення температури на взаємодію з воднем, наведено на Рис. 3.4. При збільшенні температури зразка до 450К помітних змін $I_{\text{ВІ}}$ не відбувається. Далі $I_{\text{ВВІ}}$ зменшується внаслідок температурно-стимульованої десорбції водню з поверхні. Для іонів H^+ зниження інтенсивності емісії відбувається при температурі >500 К, яка є більшою, ніж для інших іонів. Для іонів TiH^+ , Ti_2H^+ , TiFeH^+ і FeH^+ температурні залежності практично однакові. Залежність виходу іонів Ti_2H_2^+ від температури зразка має більш крутий нахил, у порівнянні з

вищевказаними іонами, як це було і в результатах дослідження впливу парціального тиску водню.

Для більш детального вивчення природи впливу температури зразка сплаву на виходи ВІ було виміряно залежності $I_{ВІ}$ від парціального тиску водню при декількох різних температурах зразка. Низку температурних залежностей представлено на Рис. 3.5. Типи іонів для представлення на Рис. 3.5 були обрані завдяки різним поведінкам залежностей їх виходів від тиску на Рис. 3.2, 3.3. Для досягнення більш високої концентрації водню на поверхні, вимірювання цих залежностей проводилися при $j_p = 0,2 \times j_{ном}$. Як видно з Рис. 3.5, залежності, отримані при $T \sim 300$ К і 383 К, збігаються. Залежності, виміряні при $T = 453$ К, збігаються з залежностями, отриманими при більш низьких температурах в області малих тисків, але дещо відхиляються в області більш великих тисків. При подальшому збільшенні температури зразка (вище 453 К), відхилення залежностей збільшується і поширюється в область більш низького тиску водню. Також видно, що підвищення температури зразка змінює хід представлених на Рис. 3.5 залежностей $I_{ВВІ}$ від тиску схожим чином для різних ВВІ, однак кількісні зміни більш значні для ВІ, що мають більш високі нахили кривих залежностей $I_{ВВІ}$ від тиску.

Через схожість поведінки залежностей для різних ВІ було побудовано діаграми кореляції між виходами різних досліджуваних іонів, використовуючи дані, отримані як при дослідженні впливу тиску водню, так і впливу температури зразка на $I_{ВІ}$. Такі кореляції показані на Рис. 3.6 між H^- та іншими НВІ, а також між TiH^+ та іншими ПВІ. Для побудованих кореляційних діаграм використано значення $I_{ВІ}$ з результатів експериментів, представлених на Рис. 3.5, Рис. 3.2 та Рис. 3.4. Як видно з Рис. 3.6, температура не впливає на взаємозв'язки між $I_{ВВІ}$ різних ВВІ. Цей результат, разом з урахуванням результатів порівняння залежностей, отриманих при різних щільностях струму ПІ (Рис. 3.3), вказує на те, що виходи ВВІ фактично є функціями тільки одного параметра, який вже є залежним від температури, парціального тиску водню та густини струму ПІ.

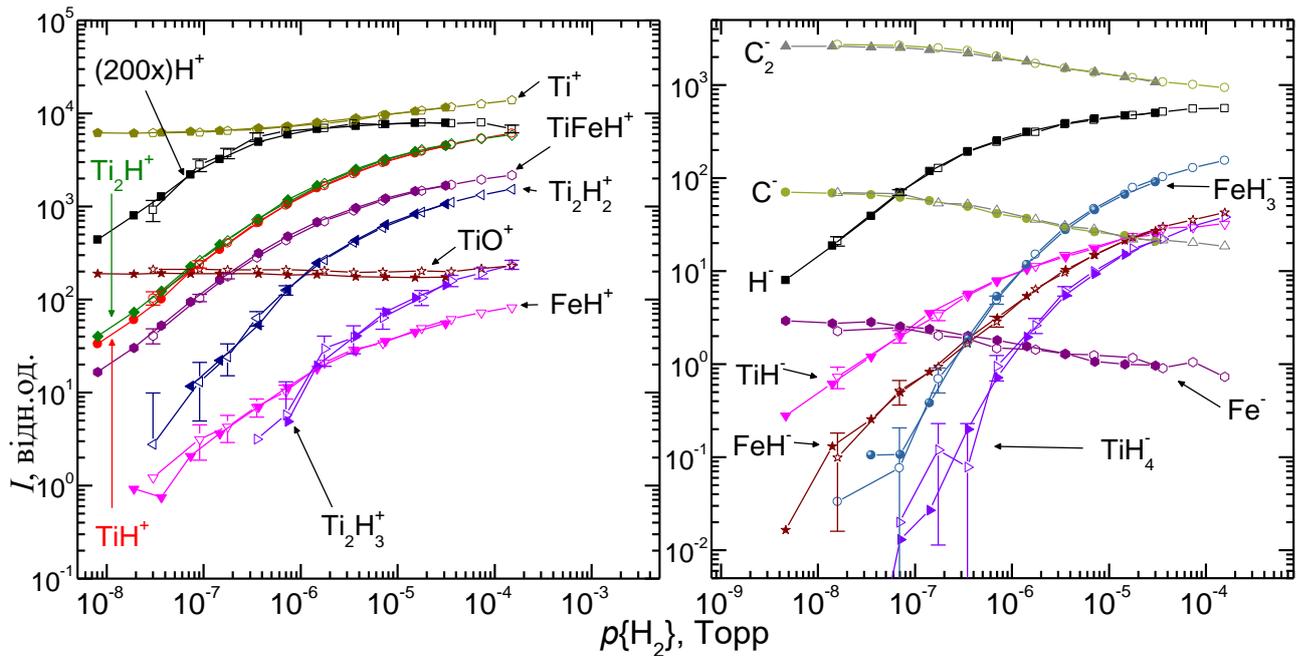


Рис. 3.3 Порівняння залежностей інтенсивності емісії вторинних іонів від парціального тиску водню в камері зразка TiFe при різних значеннях густини струму первинних іонів: заповнені позначки - дані з Рис. 3.2; порожні позначки - віднормовані дані (значення як абсцис, так і ординат помножено на 5), отримані при $j_p=0,2 \times j_{nom}$, температура зразка 307 K для НВІ та 305 K для ПВІ

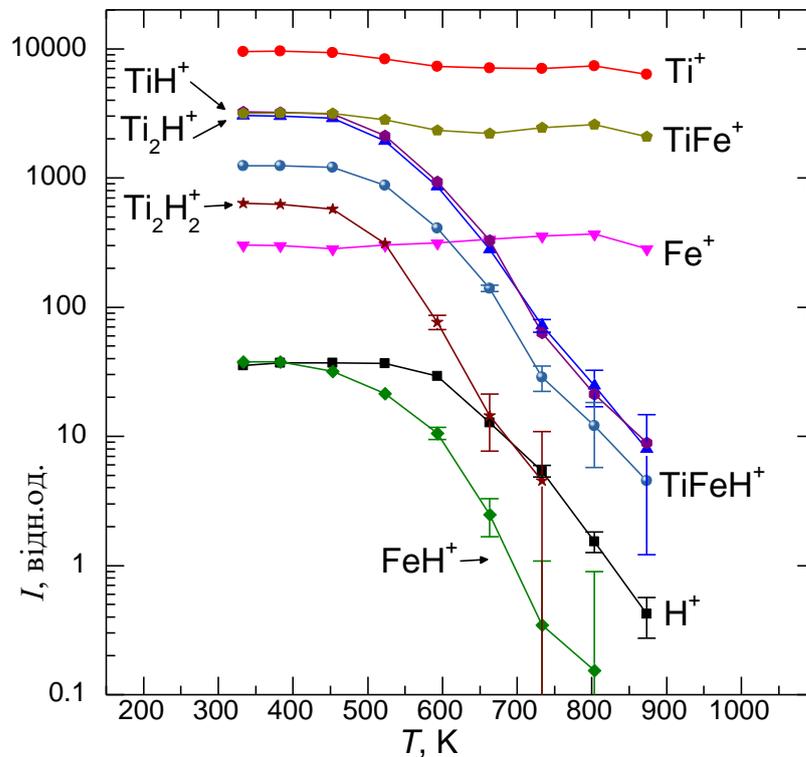


Рис. 3.4 Залежності інтенсивності емісії позитивних вторинних іонів від температури зразка TiFe при підвищеному парціальному тиску водню в камері зразка: $p\{H_2\}=7.1 \times 10^{-6}$ Торр; $j_p=j_{nom}$

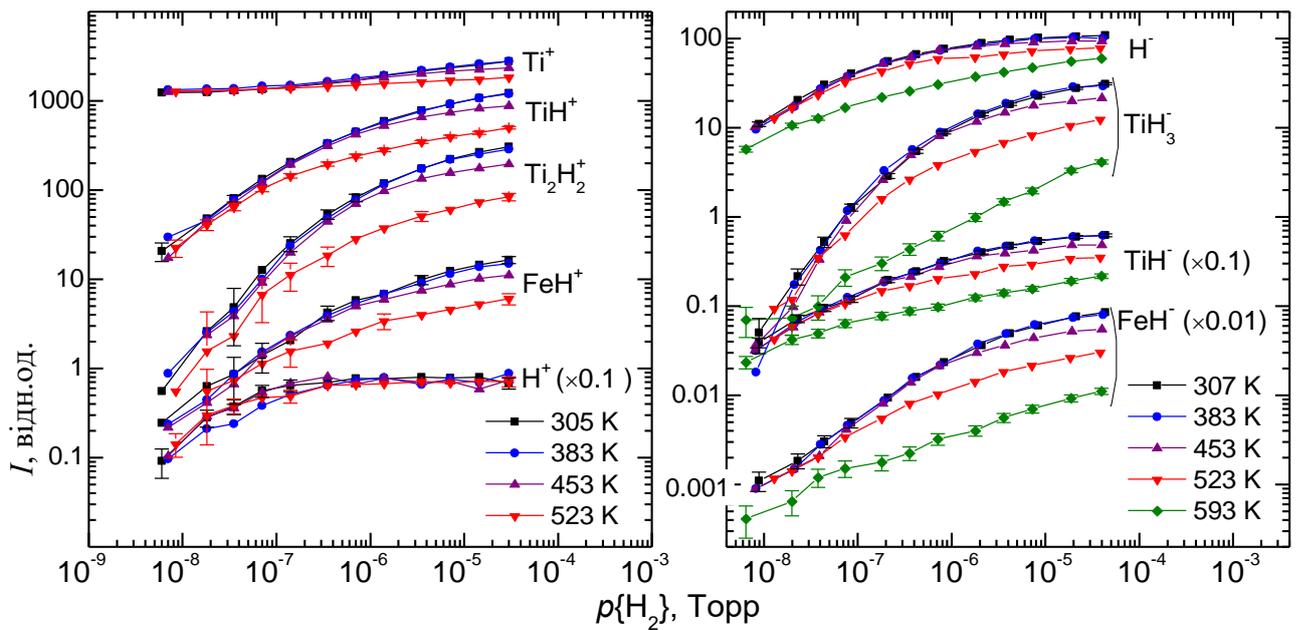


Рис. 3.5 Приклади залежностей інтенсивності емісії вторинних іонів від парціального тиску водню в камері зразка TiFe при різних температурах зразка; $j_p = 0.2 \times j_{nom}$.

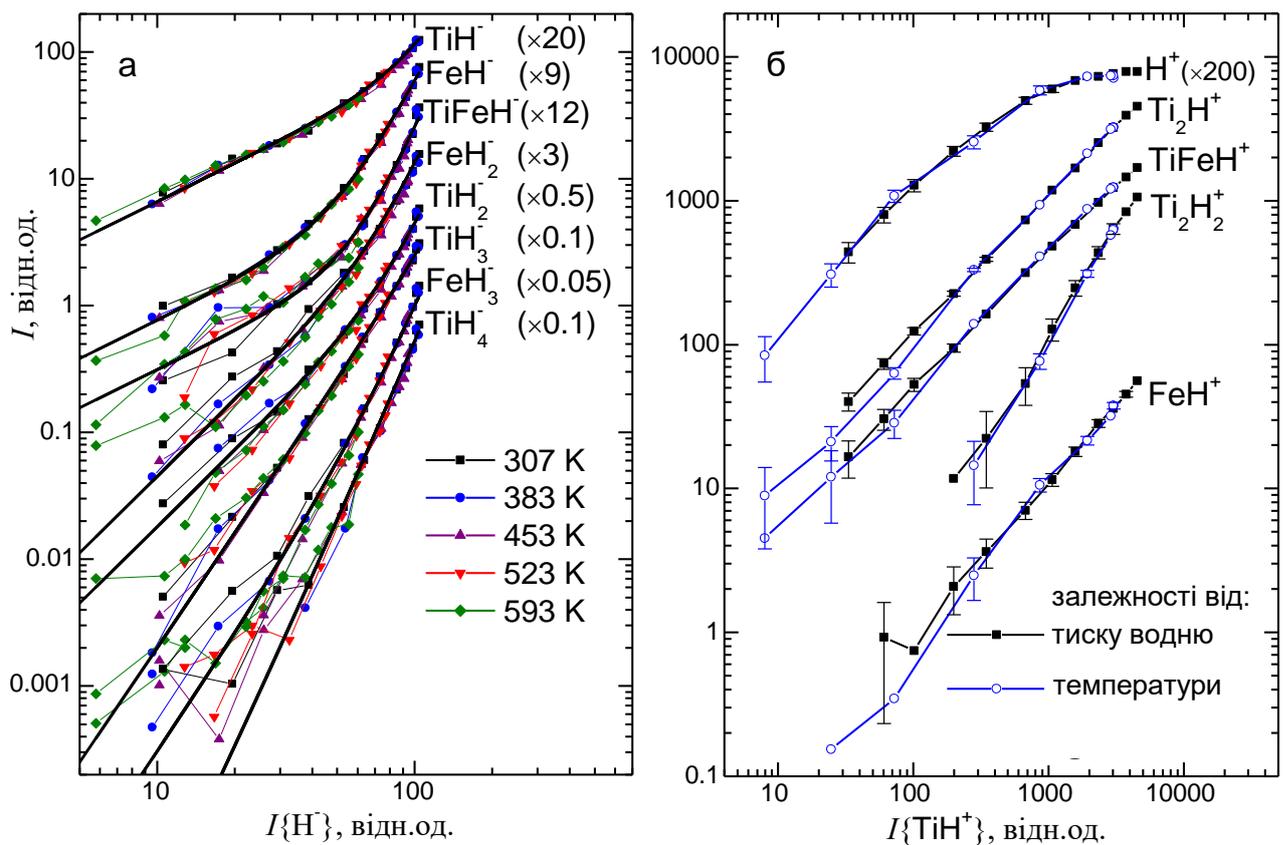


Рис. 3.6 Кореляції інтенсивності емісії водневмісних вторинних іонів: а - для негативних іонів (дані взято з експериментів на Рис. 3.5), б - для позитивних іонів (дані з експериментів на Рис. 3.2 та Рис. 3.4.) Зразок TiFe.

Цим параметром є концентрація хемосорбованого водню на поверхні. Тобто за умови фіксованої концентрації виходи ВВІ не залежать від $T, p\{H_2\}, j_p$.

Для усіх ВВІ, крім H^+ , немає явного насичення $I_{ВІ}$, допоки $I_{ВІ}$ інших ВВІ зростають. Вихід же іонів H^+ перестає відображати зміни концентрації водню, при високій концентрації, що унеможлиблює використання $I_{ВІ} H^+$ для контролю концентрації водню в усьому можливому її діапазоні. Пильне вивчення даних, представлених на Рис. 3.6а показало, що залежності виходів водневмісних НВІ від виходу H^- можна апроксимувати сумою невід'ємних степеневих функцій:

$$I\{X\} = \sum_{n=k}^M c_n h^n, \quad (3.1)$$

де $h=I\{H^-\}$ - інтенсивність емісії іонів H^- , а c_n – позитивні (або =0) константи, величини яких є індивідуальними для кожного типу $\{X\}$ вторинних іонів. Таблиця 3.1 містить апроксимаційні вирази для різних негативних ВВІ. Лінії, що відповідають цим виразами, проведені товстим штрихом на Рис. 3.6а.

Примітною і важливою особливістю апроксимаційних виразів є відповідність показника степеня першого ненульового доданка в виразах (k) числу атомів водню у складі іона. Іще однією особливістю є наявність у апроксимаційних виразах членів більш високих степенів, внесок яких найпомітніший для іонів FeH^- і $TiFeH^-$. Це може бути результатом того, що такі іони утворюються, у тому числі, в результаті фрагментації поверхневих структур або нестабільних кластерів, які спочатку містять більше атомів водню. При великих концентраціях внесок від фрагментів структур\кластерів збагачених воднем починає перевищувати внесок від батьківських структур з меншим числом атомів водню, що викликає спостережуване збільшення ступеня залежності виходу таких ВВІ від концентрації. Наявність фрагментації негативних ВВІ при розпиленні з ніобію виявлена у роботі [328]. З іншого боку, наявність доданків з h^5 в виразах для більшості ВВІ може бути також результатом нелінійної залежності від концентрації виходу іонів H^- , що обрано в якості параметра при побудові кореляцій, при високих концентраціях водню.

Таблиця 3.1

Апроксимації за формулою (3.1) для негативних водневмісних воринних іонів

Тип іонів: X	Апроксимуючий вираз: $I_X=f\{h\}$	Тип іонів: X	Апроксимуючий вираз: $I_X=f\{h\}$
TiH ⁻	$3.3e-2h + 2.5e-8h^4$	TiH ₂ ⁻	$3.6e-4h^2 + 5.4e-10h^5$
FeH ⁻	$8.5e-3h + 5.8e-8h^4$	FeH ₃ ⁻	$2e-5h^3 + 5e-10h^5$
TiFeH ⁻	$2.6e-3h + 5e-9h^4 + 1.4e-10h^5$	TiH ₃ ⁻	$6e-6h^3 + 1.4e-9h^5$
FeH ₂ ⁻	$1.5e-4h^2 + 3e-10h^5$	TiH ₄ ⁻	$1.3e-8h^4 + 4e-10h^5$

Виходи позитивних ВВІ з одним атомом водню, наведених на Рис. 3.6б (за винятком H⁺), на відміну від НВІ, мають схожі концентраційні залежності. Виходи ПВІ з декількома атомами водню, наприклад, виходи Ti₂H₂⁺ (або Ti₂H₃⁺ див. Рис. 3.2) більш істотно залежать від концентрації, ніж виходи іонів з одним атомом водню аналогічно до НВІ. Однак, величини виходів позитивних ВВІ з декількома атомами водню набагато менші, ніж величини виходів позитивних ВВІ з одним атомом водню, що ускладнює їх аналіз.

3.2. Результати для сплаву Zr₂Fe

Оглядові мас спектри ВІ, розпилених з поверхні зразка сплаву Zr₂Fe, наведено на Рис. 3.7. Мас спектри ПВІ включають атомарні іони компонентів сплаву, кластерні іони, що містять атоми цирконію і заліза, а також іони, що містять атоми компонентів сплаву та атоми Н, О, N і С. Інтенсивність емісії іонів Fe⁺ значно нижча за інтенсивність іонів Zr⁺, аналогічно до мас спектрів сплаву TiFe. У мас спектрах НВІ присутні іони цирконію і заліза, однак з невеликими інтенсивностями емісії, порівняно з іонами елементів з більшою електронегативністю: H⁻, C₂⁻, O⁻, C⁻, Cl⁻, F⁻. У спектрах також присутні поліатомні іони, що включають як атоми компонентів сплаву так і атоми Н, О, N, С.

За присутності водню на поверхні сплаву Zr₂Fe у мас спектрах ПВІ, атомарні іони металів Zr⁺, Fe⁺ та металеві кластерні іони Zr_nFe_m⁺ супроводжуються відповідними ВВІ Zr_nFe_mH_k⁺, та як і для сплаву TiFe, k > 1 лише коли (n + m) ≥ 2. У мас спектрах НВІ, за достатньої концентрації водню на поверхні, вдалося ідентифікувати іони FeH_k⁻, k ≤ 3 та ZrH_k⁻, k ≤ 5. Інтенсивність

емісії негативних кластерних іонів з декількома атомами металу є замалою для достатньо точної ідентифікації та вимірювання залежностей інтенсивності при змінах експериментальних умов. Серед негативних ВВІ, вихід іонів Н⁻ найбільший.

Для встановлення впливу наявності та кількості водню на поверхні сплаву було проведено вимірювання залежностей $I_{\text{ВІ}}$ від парціального тиску водню у камері зразка. Результати вимірювань наведено на Рис. 3.8. Залежності $I_{\text{ВІ}}$ від параметрів експериментів на рисунках нижче (за відміченими винятками) наведено для піків іонів, що складаються з найбільш поширених ізотопів: ^{90}Zr та ^{56}Fe .

Збільшення парціального тиску водню призводить до збільшення $I_{\text{ВВІ}}$, що зумовлено збільшенням концентрації водню на поверхні сплаву. Для водневмісних ПВІ характерною є подібність залежностей для більшості ВІ за виключенням іонів FeH^+ , що характеризуються більш значущим зростанням $I_{\text{ВІ}}$ у області великих тисків, та іонів Zr_2H_2^+ , що мають більший нахил залежності $I_{\text{ВІ}}$ у всьому дослідженому діапазоні тиску. Для негативних ВВІ (наприклад для іонів ZrH_n^- , $n = 1 \div 5$) добре простежується тенденція до збільшення нахилу залежності $I_{\text{ВІ}}$ зі збільшенням кількості атомів водню у складі іона. Як спектр так і поведінка залежностей НВІ з залізом у цілому схожі до результатів для сплаву TiFe . Що стосується впливу присутності водню на виходи ПВІ, які не містять водень, то вихід атомарних іонів заліза Fe^+ не зазнає значних змін з підвищенням тиску водню як і у випадку сплаву TiFe . Однак, для ПВІ з цирконієм спостерігається зниження $I_{\text{ВІ}}$ - найбільш значне для іонів Zr_2^+ та Zr^+ та для їх компліментарних домішкових іонів Zr_2O^+ , Zr_2N^+ , Zr_2C^+ , ZrO^+ , ZrC^+ , ZrN^+ . Для інших кластерних іонів в цирконієм, зниження інтенсивностей або менш істотне (для ZrFe^+), або компенсується зростанням при достатньо високих тисках водню (для Zr_2Fe^+ , Zr_3^+ , Zr_3Fe^+ , Zr_4^+).

Результати вимірювань впливу температури зразка на $I_{\text{ВІ}}$ низки ВІ при підвищеному парціальному тиску водню наведено на Рис. 3.9.

I, дов. од.

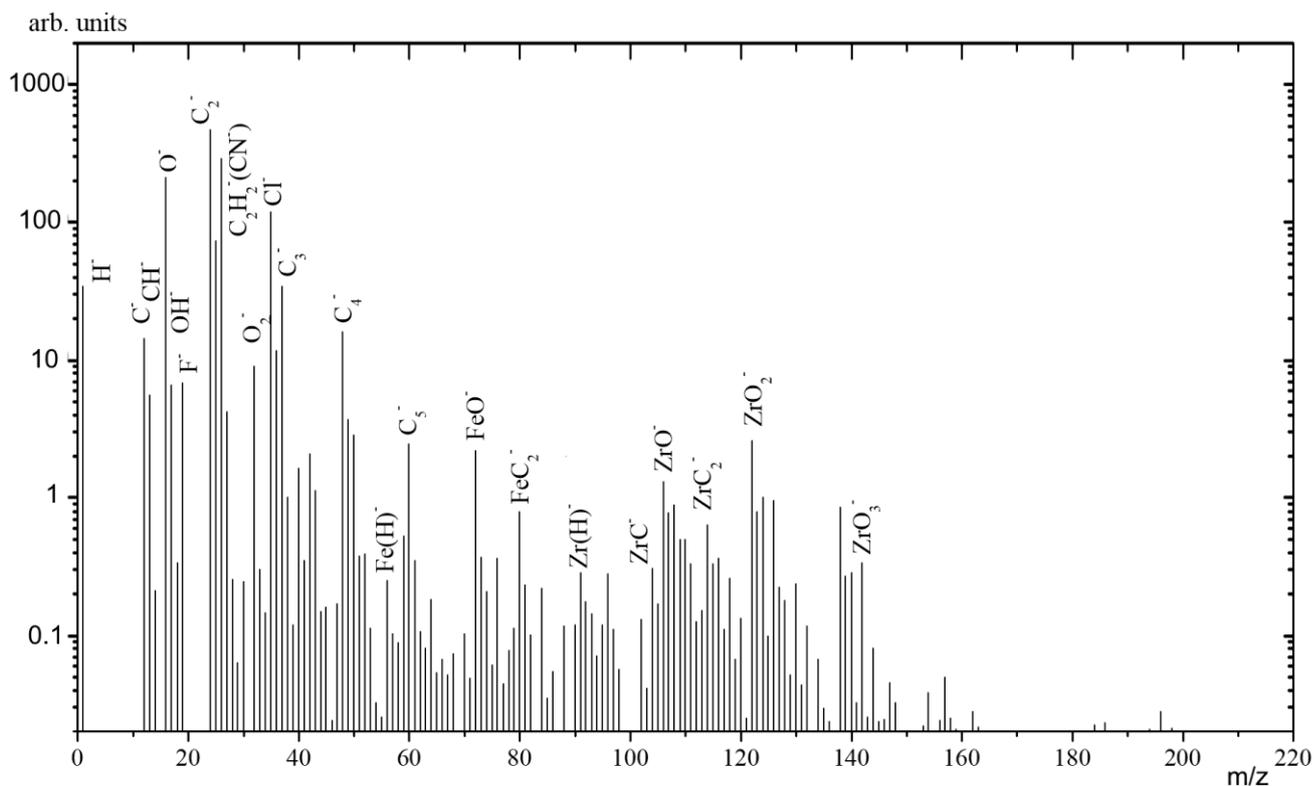
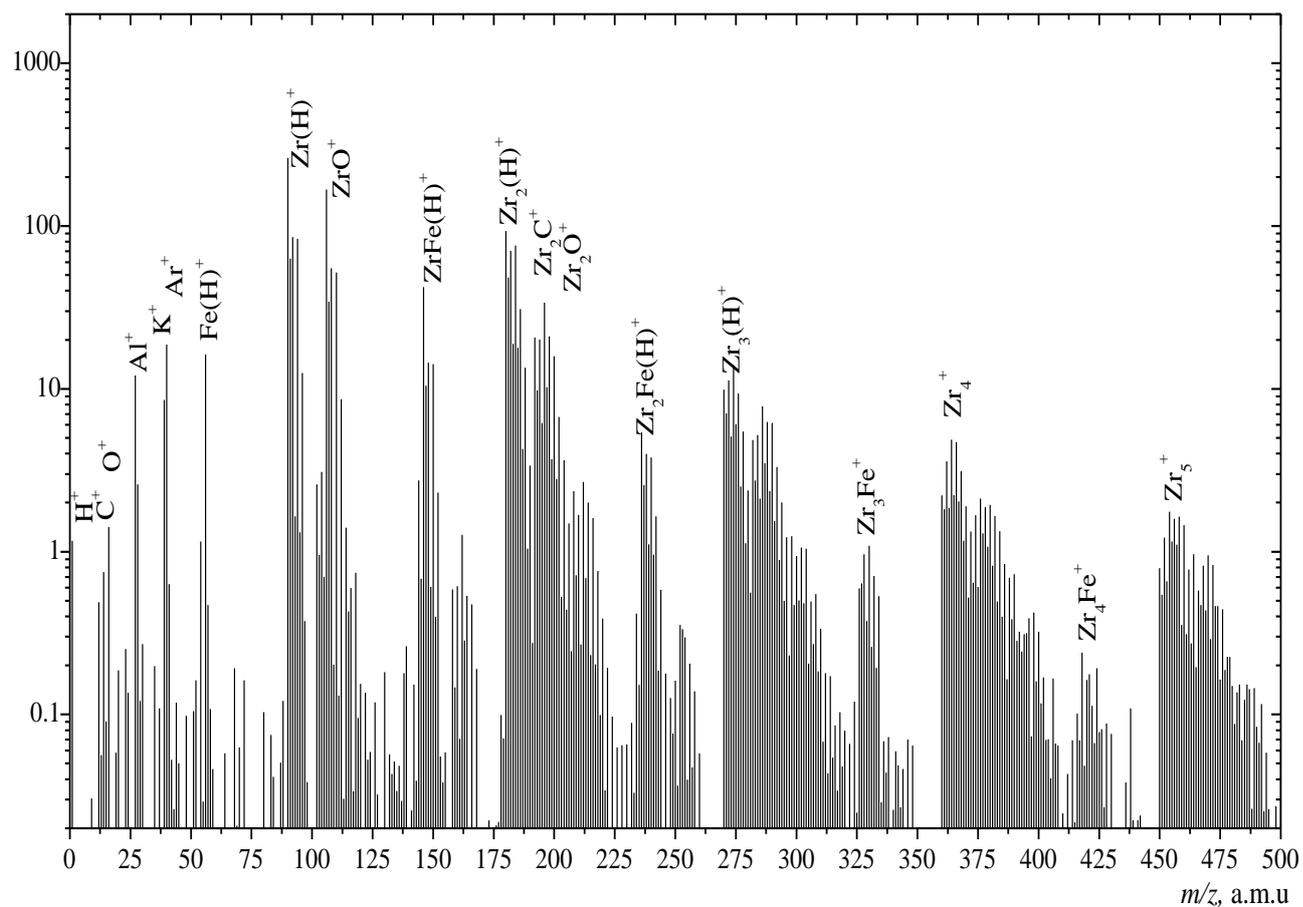


Рис. 3.7 Оглядові мас спектри позитивних та негативних вторинних іонів, розпилених з поверхні сплаву Zr_2Fe .

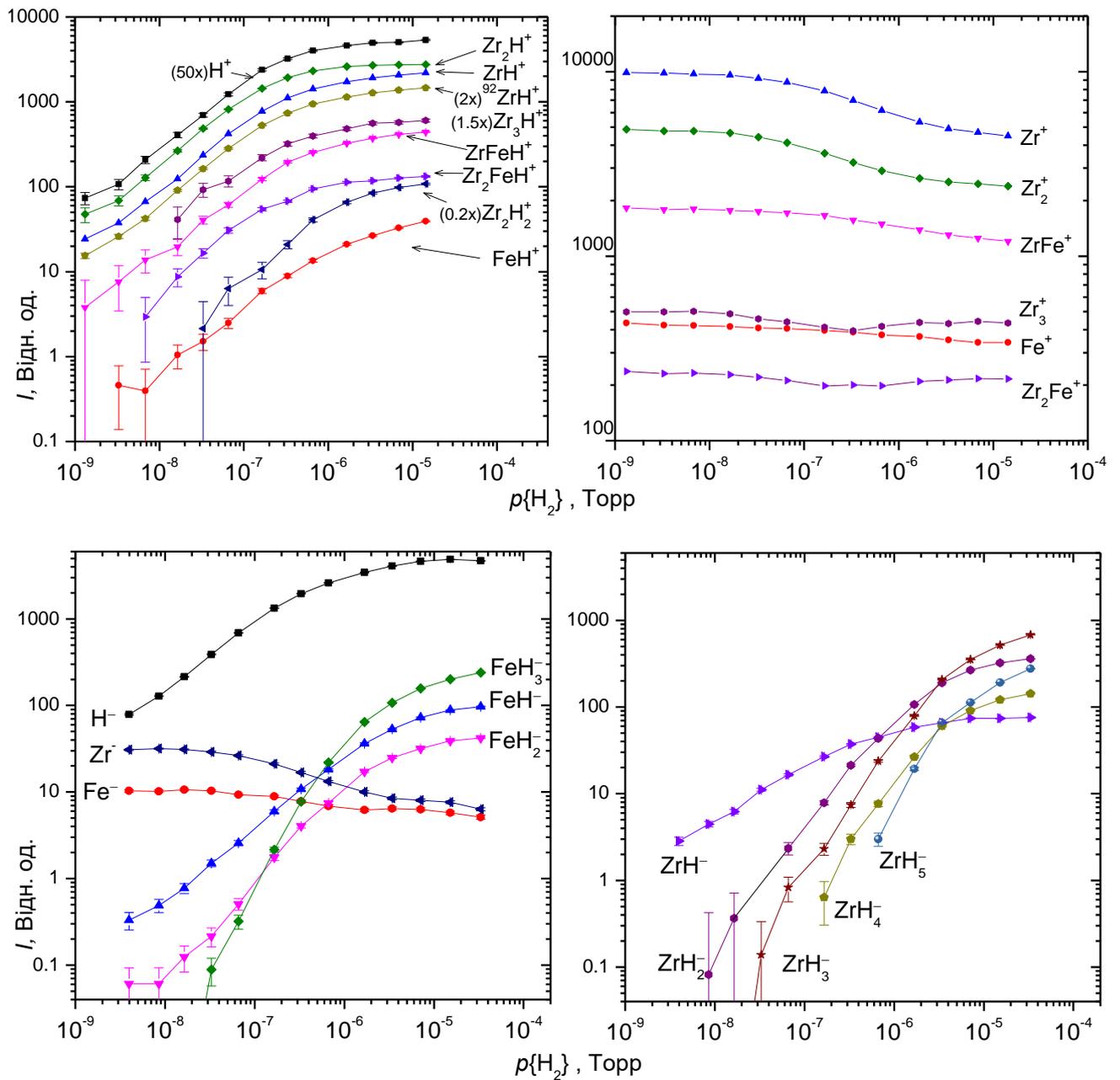


Рис. 3.8 Залежності інтенсивності емісії вторинних іонів розпилених з поверхні зразка сплаву Zr_2Fe від парціального тиску водню у камері зразка, $T=320$ К,

$$j_p = j_{nom}$$

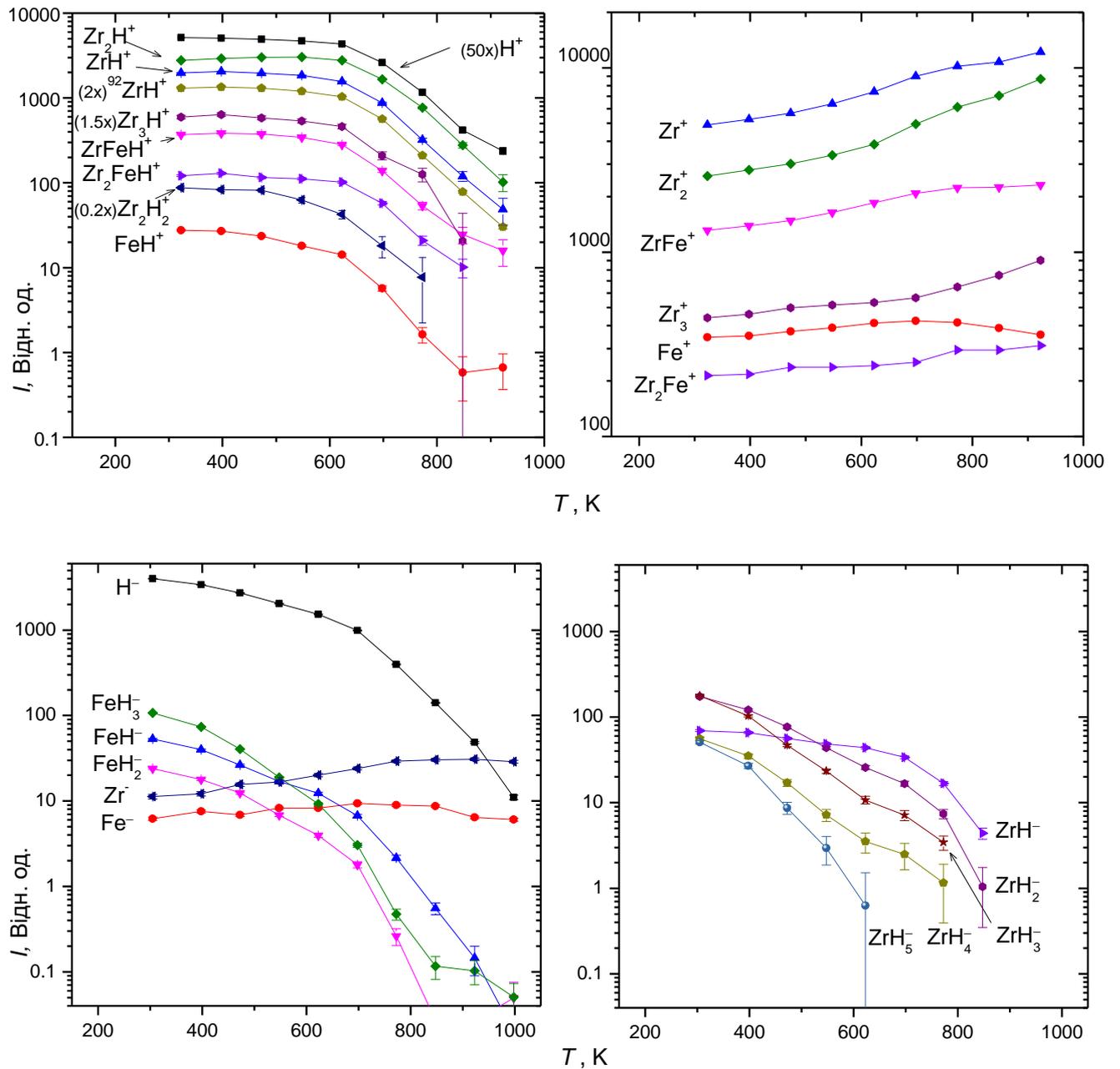


Рис. 3.9 Залежності інтенсивності емісії низки вторинних іонів від температури зразка Zr_2Fe при підвищеному парціальному тиску водню в камері зразка:

$$p\{H_2\}=4.3 \times 10^{-6} \text{ Торр}; j_p=j_{\text{nom}}$$

Збільшення температури зразка супроводжується повільним зниженням $I_{\text{ВВІ}}$ у діапазоні від 300 К до приблизно 600 К, а при подальшому збільшенні температури, зниження інтенсивностей пришвидшується. Для водневмісних НВІ зниження при невеликих температурах більш виразне ніж для більшості ПВІ. Проте для ПВІ у тому ж діапазоні температур спостерігалось повільне збільшення інтенсивностей атомарних та кластерних іонів металів. Враховуючи це, величини відношень $I_{\text{ВВІ}}$ для ВВІ таких як ZrH^+ та Zr_2H^+ до інтенсивностей відповідно Zr^+ та Zr_2^+ зменшуються, що також відповідає зниженню концентрації водню на поверхні. Слід відмітити, що для сплаву TiFe , на відміну від даного сплаву, повільного зниження інтенсивностей у діапазоні 300~500 К не спостерігалось.

Для з'ясування впливу експериментальних параметрів на взаємозв'язок між $I_{\text{ВВІ}}$ було побудовано діаграми кореляції між $I_{\text{ВІ}}$ ZrH^+ та інших водневмісних ПВІ, та кореляції між $I_{\text{ВІ}}$ FeH^+ та інших водневмісних НВІ - тобто залежності I низки різних ВВІ від I певного обраного типу ВВІ. Їх наведено на Рис. 3.10, і для їх побудови було використано величини $I_{\text{ВІ}}$, отримані при вимірюваннях залежностей від парціального тиску водню та залежностей від температури зразка.

За деякими винятками, з отриманих кореляцій можна зробити висновок, що як і у випадку сплаву TiFe температура не впливає значно на взаємозалежності виходів ВВІ, і, відповідно, виходи цих ВВІ здебільшого залежать лише від концентрації водню на поверхні сплаву. Статистично значущими винятками у кореляційних діаграмах є тільки порівняно невелика різниця між залежностями $I_{\text{ВІ}}$ H^+ , отриманими при варіюванні парціального тиску водню та при варіюванні температури зразка, а також синхронне відхилення для $I_{\text{ВІ}}$ НВІ цирконію з воднем: ZrH_2^+ ZrH_3^+ ZrH_4^+ , виміряних при температурах вище 700 К.

На Рис. 3.11 наведено порівняння нормованих (у яких величини ординат та величини абсцис помножено на п'ять) залежностей від парціального тиску водню, отриманих при п'ятикратно зменшеній густині струму PI з залежностями наведеними на Рис. 3.8.

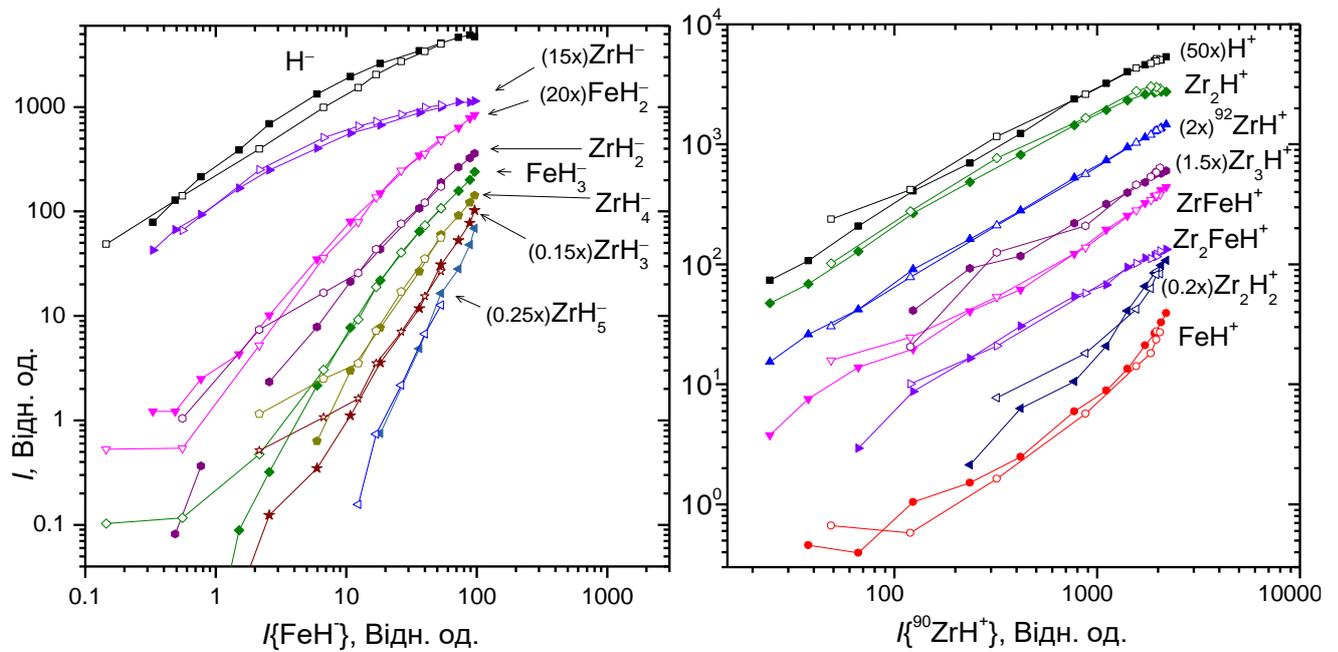


Рис. 3.10 Кореляції інтенсивності емісії водневмісних вторинних іонів.

Порожнисті позначки – залежності від температури зразка Zr_2Fe (дані на Рис. 3.9), суцільні – залежності від тиску водню (дані на Рис. 3.8)

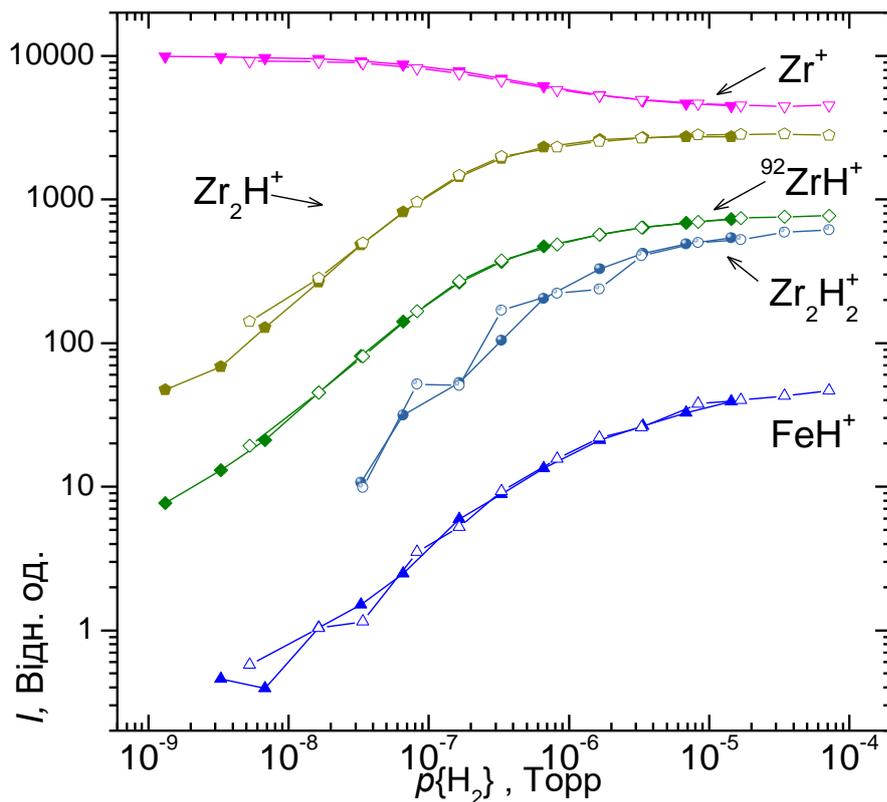


Рис. 3.11 Порівняння залежностей інтенсивності емісії для ряду вторинних іонів від парціального тиску водню в камері зразка Zr_2Fe при різних значеннях густини струму первинних іонів: заповнені позначки - дані з Рис. 3.8; порожнисті позначки – подвійно-нормовані дані (значення як абсцис, так і ординат помножено на 5), отримані при $j_p=0,2 \times j_{ном}$, температура зразка 305-320 К.

Отриманий гарний збіг залежностей свідчить, що рівноважна величина концентрації водню на поверхні за таких умов здебільшого визначається швидкостями процесів адсорбції та розпилення, а вплив інших процесів достатньо малий порівняно з ними.

3.3. Результати для сплаву $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$

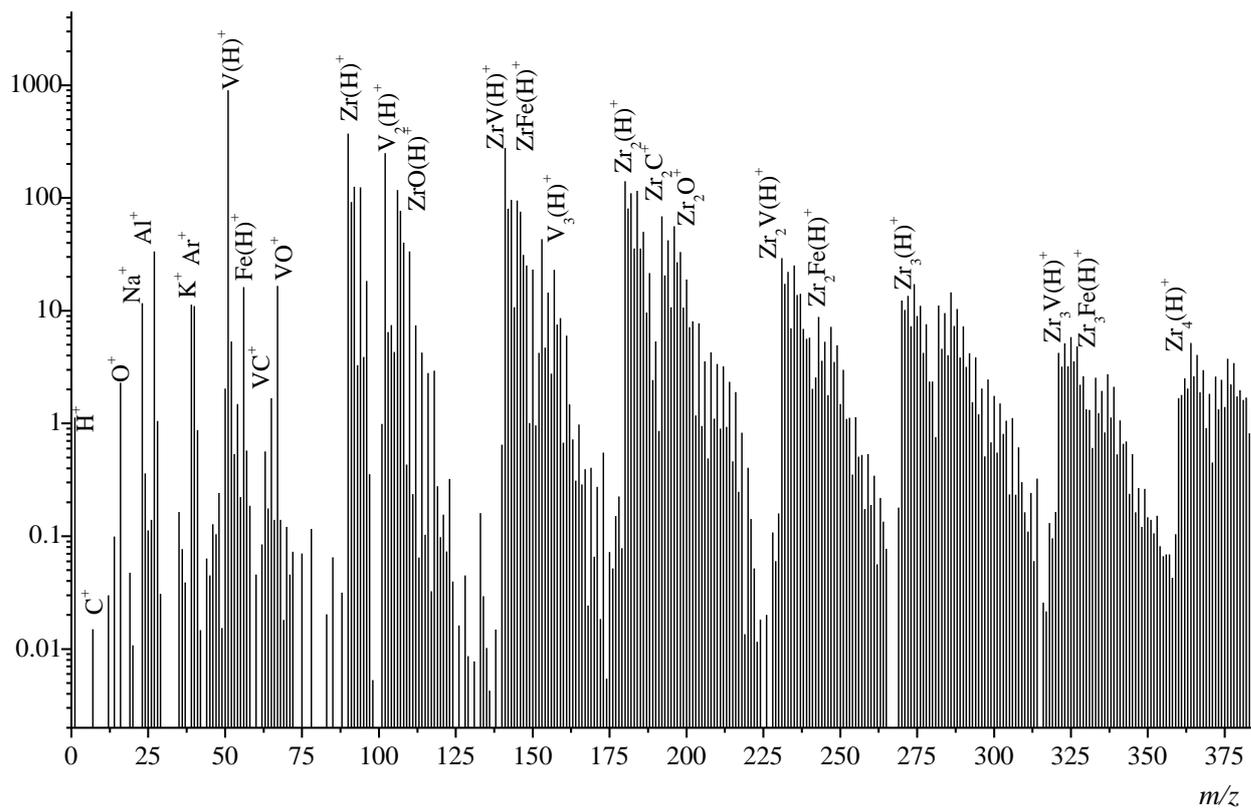
Оглядові мас спектри ВІ розпилених з поверхні зразка даного сплаву наведено на Рис. 3.12. Мас спектри ПВІ, розпилених з поверхні сплаву $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$, включають атомарні іони компонентів сплаву, кластерні іони, що містять атоми Zr, V і Fe, а також комплексні іони, що містять атоми компонентів сплаву та атоми H, O і C. Найбільші $I_{ВІ}$ у мас спектрах ПВІ мають іони V^+ та Zr^+ . $I_{ВІ} Fe^+$ значно нижча за $I_{ВІ} V^+$ або Zr^+ , аналогічно до мас спектрів сплавів TiFe та Zr_2Fe . У мас спектрах НВІ присутні іони компонентів сплаву V^- , Zr^- та Fe^- разом із типовими іонами електронегативних елементів: H^- , C_2^- , O^- , C^- , Cl^- , F^- та поліатомними іонами, що включають як атоми компонентів сплаву так і атоми H, O, N та C.

За присутності водню на поверхні сплаву $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$ у мас спектрах ПВІ, іони металів та металеві кластерні іони супроводжуються відповідними ВВІ $Zr_n V_m Fe_l H_k^+$. Як і для раніше розглянутих сплавів, $k > 1$ лише коли $(n + m + l) \geq 2$.

У мас спектрах НВІ, за достатньої концентрації водню на поверхні, вдалося ідентифікувати іони FeH_k^- ($k = 1 \div 3$), VH_k^- ($k = 1 \div 3$), та ZrH_k^- ($k = 1 \div 5$). $I_{ВІ}$ негативних кластерних іонів з декількома атомами металів є замалою для достатньо точної ідентифікації та вимірювання. Серед негативних ВВІ, $I_{ВІ} H^-$ найбільша.

Результати вимірювань впливу парціального тиску водню у камері зразка на $I_{ВІ}$ наведено на Рис. 3.13 для ПВІ та на Рис. 3.14 для НВІ. Залежності $I_{ВІ}$ від параметрів експериментів на рисунках нижче (за відміченими винятками) наведено для піків ВІ, що складаються з найбільш поширених ізотопів: ^{90}Zr , ^{56}Fe , ^{51}V .

I, дов. од.



I, дов. од.

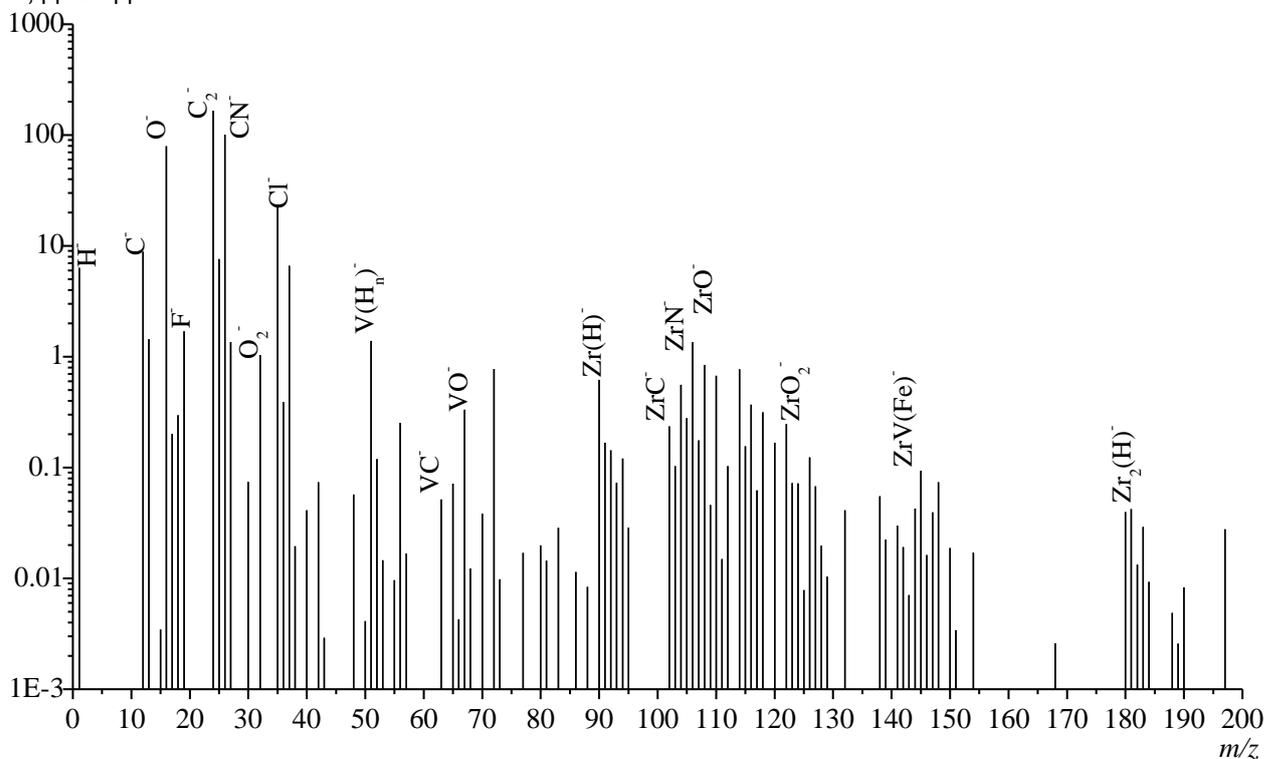


Рис. 3.12 Оглядові мас спектри позитивних та негативних вторинних іонів, розпиленіх з поверхні сплаву $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$.

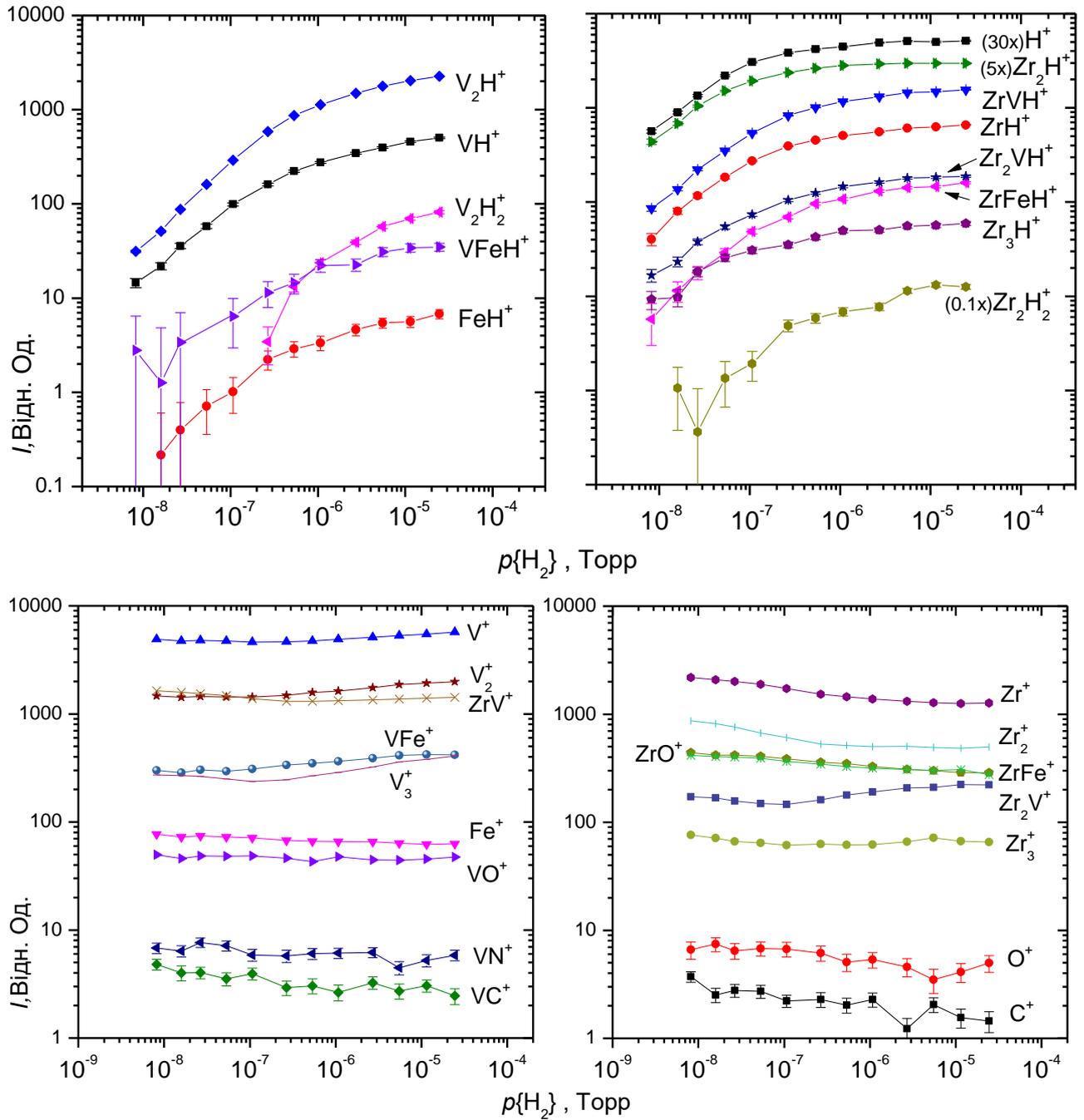


Рис. 3.13 Залежності інтенсивності емісії позитивних вторинних іонів розпилених з поверхні зразка $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$ від тиску водню у камері зразка, $T=325$ К, $j_p=j_{nom}$.

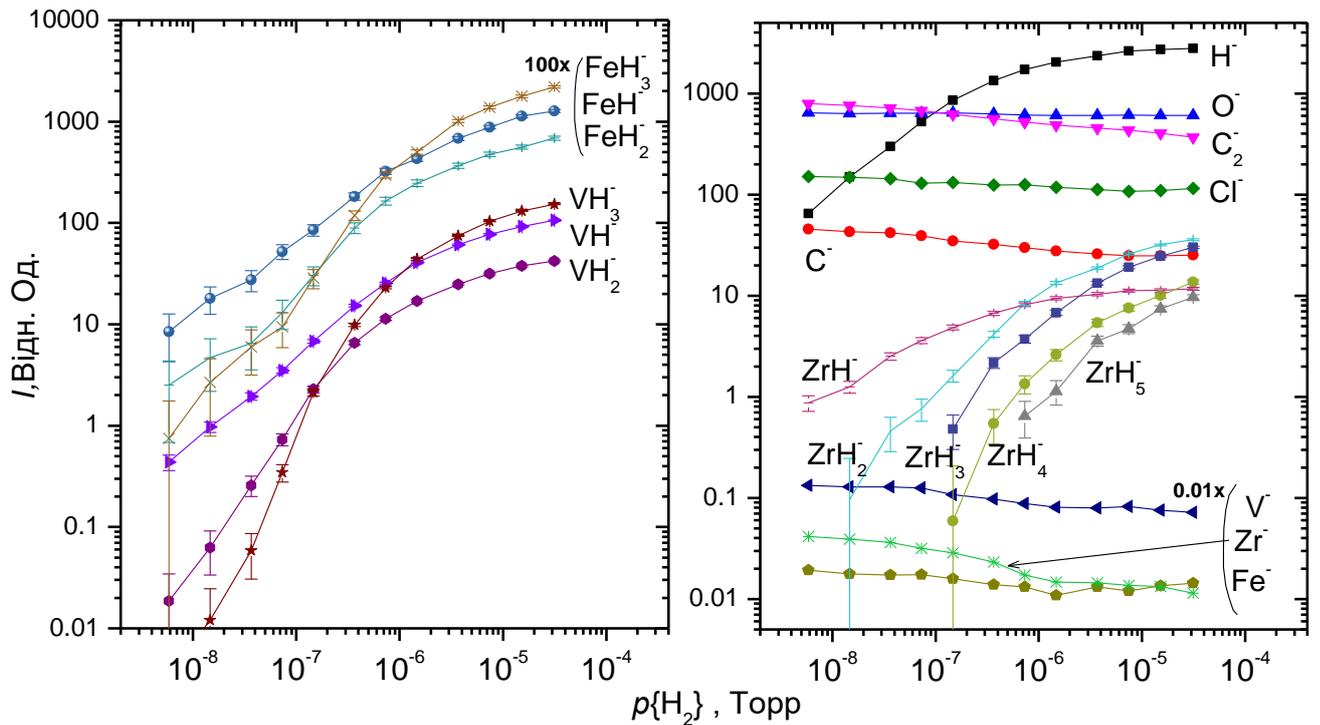


Рис. 3.14 Залежності інтенсивності емісії негативних вторинних іонів розпилених з поверхні зразка $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$ від парціального тиску водню у камері зразка, $T=353$ К, $j_p=j_{nom}$.

Збільшення парціального тиску водню призводить до збільшення I_{BVI} , що зумовлено збільшенням концентрації водню на поверхні. Однак в цілому BVI з ванадієм та залізом мають більший нахил кривих залежностей I_{BVI} від тиску водню ніж BVI з цирконієм при більших тисках. Також, зростання величин I_{BVI} є дещо більшим для ПВІ з двома атомами водню, порівняно зі зростанням для ПВІ з одним атомом водню.

Для більшості негативних BVI добре простежується тенденція до збільшення нахилу залежності I_{BVI} від парціального тиску водню зі збільшенням кількості атомів водню у складі іона. Також, як поведінка залежностей I_{BVI} від тиску водню, так і відношення величин інтенсивностей є якісно однаковими для іонів VH_k^- та іонів FeH_k^- .

Вплив водню на виходи ПВІ, які не містять водню, не дуже значний і здебільшого проявляється незначним підвищенням виходів ВІ, що містять атоми ванадію, і зниженням виходів ВІ з цирконієм, аналогічно до результатів,

отриманих для сплаву Zr_2Fe . Вихід Fe^+ практично не зазнає значних змін з підвищенням тиску водню.

Результати вимірювань впливу температури зразка на виходи низки ВІ при підвищеному парціальному тиску водню наведено на Рис. 3.15 для ПВІ та на Рис. 3.16 для НВІ. Неповний температурний діапазон результатів для ПВІ пов'язаний із тим, що при температурі вище 740 К для встановлення умов динамічної рівноваги на поверхні і, відповідно, стабілізації величин $I_{ВІ}$ був необхідний час, що перевищував 30 хвилин. Збільшення температури зразка супроводжується повільним, як і для сплаву Zr_2Fe , зниженням $I_{ВВІ}$ у діапазоні від 300 К до приблизно 600 К, та досить різким зниженням $I_{ВВІ}$ при температурах вище 600К. Для водневмісних ПВІ з цирконієм у складі зниження $I_{ВВІ}$ здебільшого менш значне, ніж для інших ПВІ, як ПВІ з залізом та ванадієм.

Для з'ясування впливу експериментальних параметрів на взаємозв'язок між виходами ВВІ було побудовано діаграми кореляції між $I_{ВІ}$ VH^+ та іншими водневмісними ПВІ, а також між VH^- та іншими водневмісними НВІ. Вони наведені на Рис. 3.17 і для їх побудови було використано величини $I_{ВВІ}$, отримані при вимірюваннях впливу парціального тиску водню та температури зразка.

З отриманих кореляцій можна зробити висновок, що у дослідженому діапазоні експериментальних параметрів виходи ВВІ здебільшого залежать лише від концентрації водню на поверхні сплаву. А виявлена раніше різниця у впливі температури на виходи водневмісних ПВІ з цирконієм у складі та інших водневмісних ПВІ (Рис. 3.15) не пов'язана лише з температурою, а обумовлена відмінностями залежності виходів ВІ від концентрації водню на поверхні для даного сплаву.

На Рис. 3.18 наведено порівняння подвійно-нормованих (у яких величини ординат та величини абсцис помножено на п'ять) залежностей $I_{ВІ}$ від парціального тиску водню отриманих при п'ятикратно зменшеній густині струму ПІ з залежностями наведеними на Рис. 3.13.

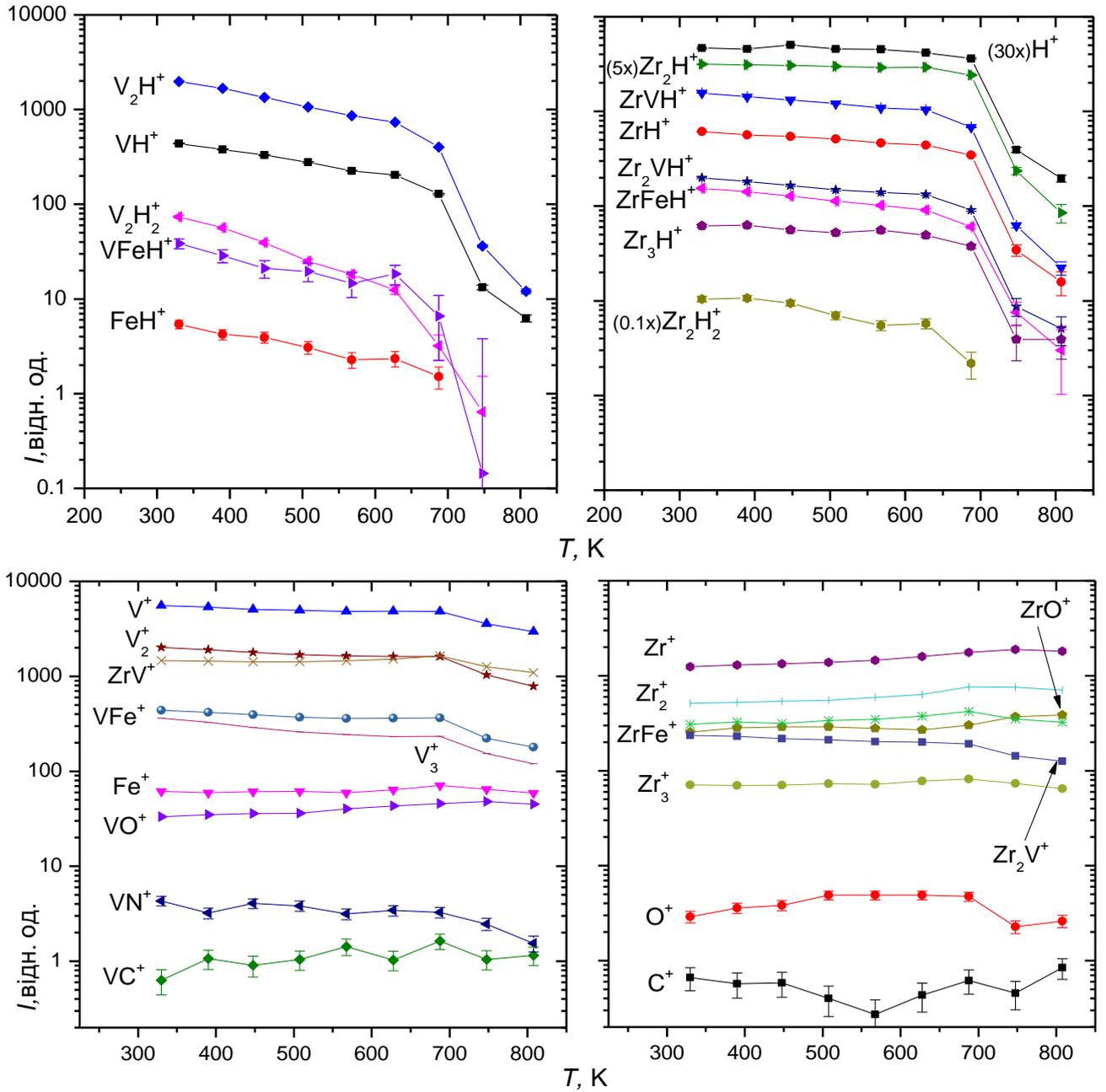


Рис. 3.15 Залежності інтенсивності емісії позитивних вторинних іонів від температури зразка $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$ при підвищеному парціальному тиску водню в камері зразка: $p\{H_2\}=6.5 \times 10^{-6}$ Торр; $j_p=j_{ном}$

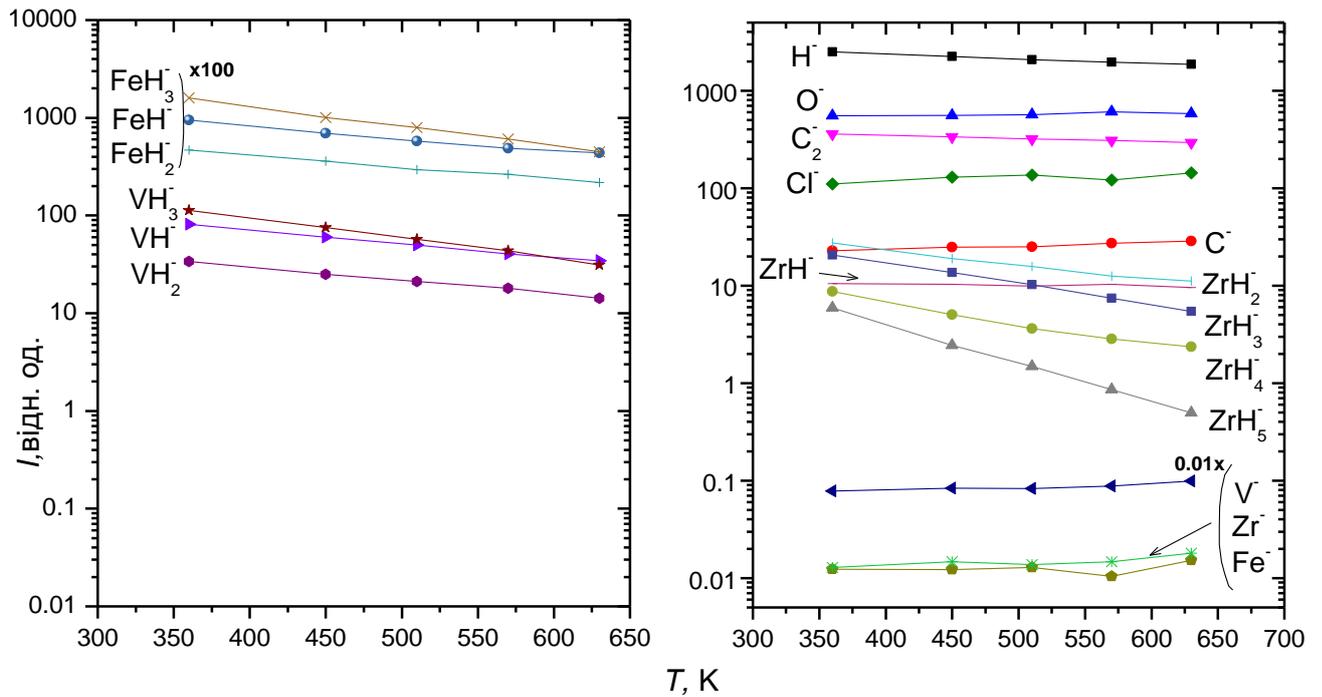


Рис. 3.16 Залежності інтенсивності емісії негативних вторинних іонів від температури зразка $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$ при підвищеному парціальному тиску водню в камері зразка: $p\{H_2\}=6.5 \times 10^{-6}$ Торр; $j_p=j_{nom}$

Отриманий збіг залежностей свідчить, що рівноважна величина концентрації водню за таких умов здебільшого визначається швидкостями процесів адсорбції та розпилення, а роль інших процесів не є головною у даних експериментальних умовах. Однак невелике, проте систематичне відхилення, що спостерігається для ВІ V_2H^+ , свідчить про вплив на концентрацію водню деякого іншого процесу, на додаток до домінуючих процесів адсорбції та розпилення.

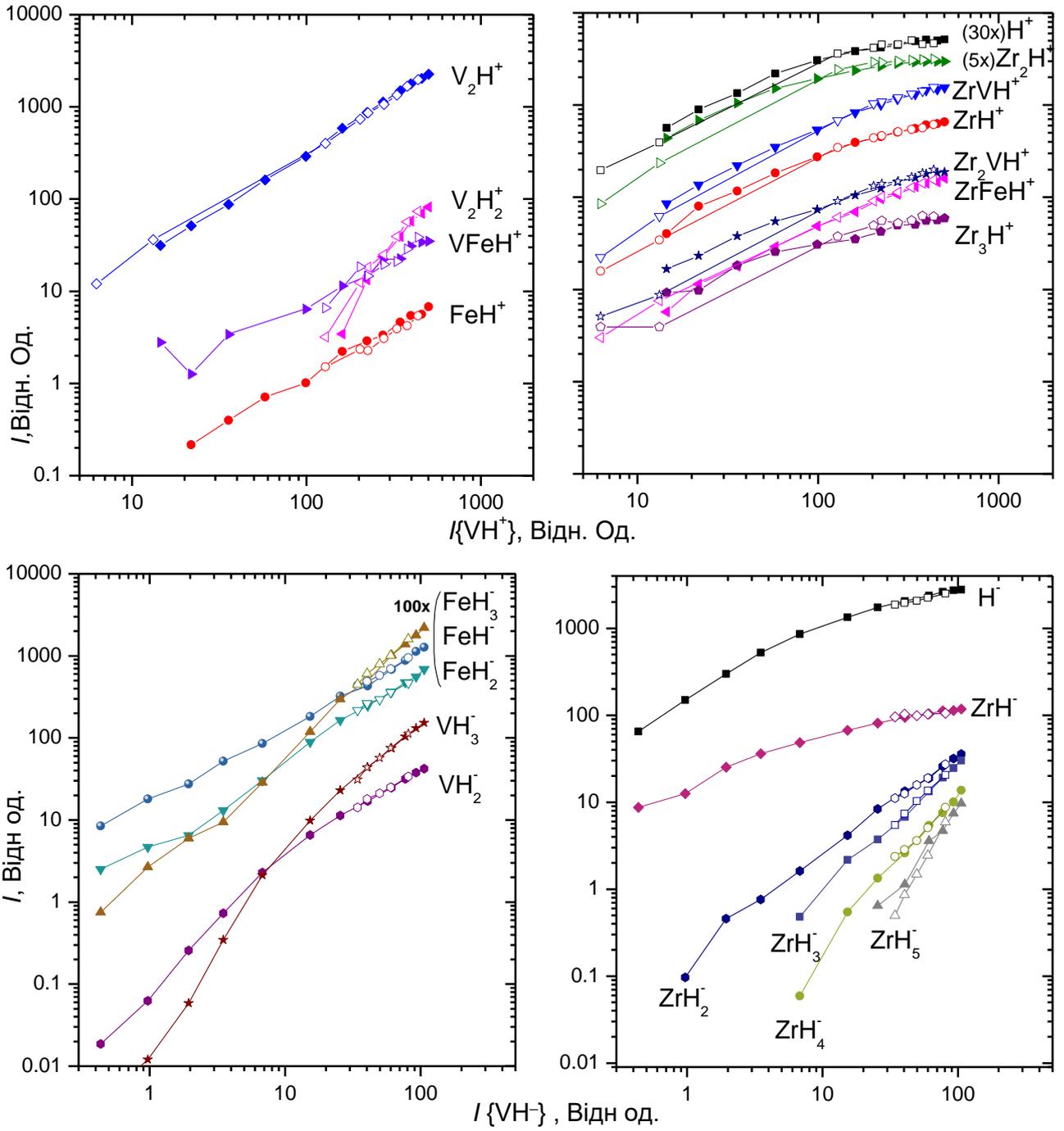


Рис. 3.17 Кореляції інтенсивності емісії водневмісних вторинних іонів.

Порожнисті позначки – залежності від температури зразка $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$ (дані на Рис. 3.15, 3.16), суцільні – залежності від тиску водню (дані на Рис. 3.13, 3.14)

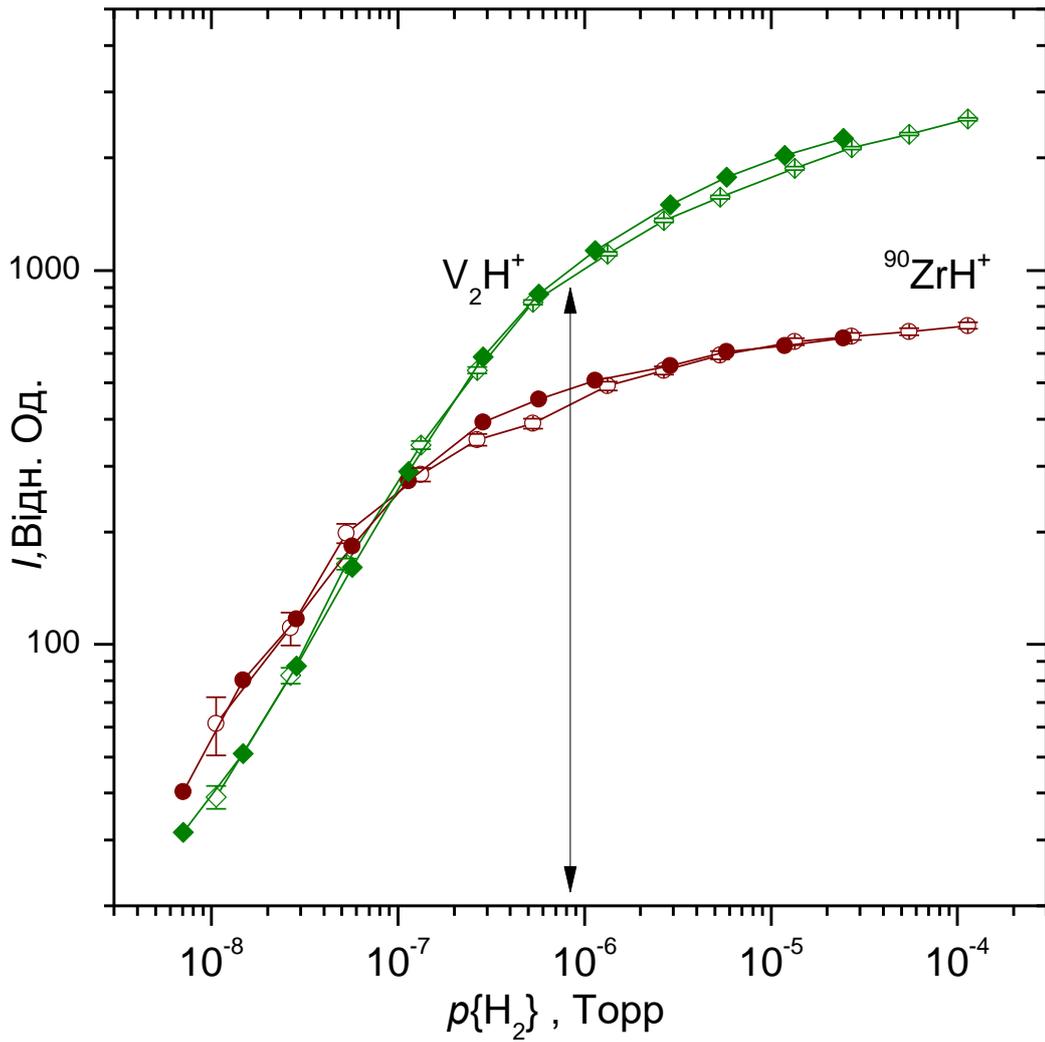


Рис. 3.18 Порівняння залежностей інтенсивності емісії для ряду вторинних іонів від парціального тиску водню в камері зразка $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$ при різних значеннях густини струму первинних іонів: заповнені позначки - дані з Рис. 3.13; порожні позначки - віднормовані дані (значення як абсцис, так і ординат помножено на 5), отримані при $j_p = 0,2 \times j_{ном}$, температура зразка 305 К.

3.4. Результати для сплаву $Zr_{65}V_{30}Ti_5$

Оглядові мас спектри ВІ розпилених з поверхні зразка даного сплаву наведено на Рис. 3.19. Мас спектри ПВІ, розпилених з поверхні сплаву $Zr_{65}V_{30}Ti_5$, включають атомарні іони компонентів сплаву, кластерні іони, що містять атоми Zr, V і Ti, а також комплексні іони, що містять атоми компонентів сплаву та атоми H, O і C. Найбільші величини $I_{ВІ}$ у мас спектрах ПВІ мають іони Zr^+ та V^+ . У мас спектрах НВІ присутні іони компонентів сплаву V^- та Zr^- , разом із типовими іонами електронегативних елементів: H^- , O^- , C^- , Cl^- , F^- та поліатомними іонами, що включають як атоми компонентів сплаву, так і атоми H, O, N та C.

За присутності водню на поверхні сплаву $Zr_{65}V_{30}Ti_5$, у мас спектрах ПВІ іони металів та металеві кластерні іони супроводжуються відповідними водневмісними іонами $Zr_nV_mTi_lH_k^+$. Як і для попередніх сплавів, $k > 1$ лише коли $(n + m + l) \geq 2$.

У мас спектрах НВІ, за достатньої концентрації водню на поверхні, вдалося ідентифікувати іони TiH_k^- $k \leq 3$, VH_k^- $k \leq 3$ та ZrH_k^- $k \leq 5$. $I_{ВІ}$ негативних кластерних іонів з декількома атомами металу є замалою для аналізу. Серед негативних ВВІ, вихід іонів H^- найбільший.

Результати вимірювань впливу парціального тиску водню на $I_{ВІ}$ наведено на Рис. 3.20 для ПВІ та на Рис. 3.21 для НВІ. Залежності $I_{ВІ}$ від параметрів експериментів на малюнках нижче (за відміченими винятками) наведено для піків іонів, що складаються з найбільш поширених ізотопів: ^{90}Zr , ^{51}V та ^{48}Ti .

Збільшення парціального тиску водню призводить до збільшення $I_{ВВІ}$, у результаті збільшення концентрації водню на поверхні сплаву. Як і для сплаву $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$, $I_{ВВІ}$ ПВІ з ванадієм та залізом більш істотніше залежать від тиску водню у діапазоні більших тисків, ніж $I_{ВВІ}$ іонів з цирконієм. Для деяких ВВІ з цирконієм навіть спостерігається зменшення інтенсивностей емісії при достатньо великих величинах парціального тиску водню. Поведінка залежностей $I_{ВІ}$ НВІ від тиску якісно схожа з результатами для сплаву $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$. Однак кількісні співвідношення виходів як для іонів VH_k^- , так і для іонів ZrH_k^-

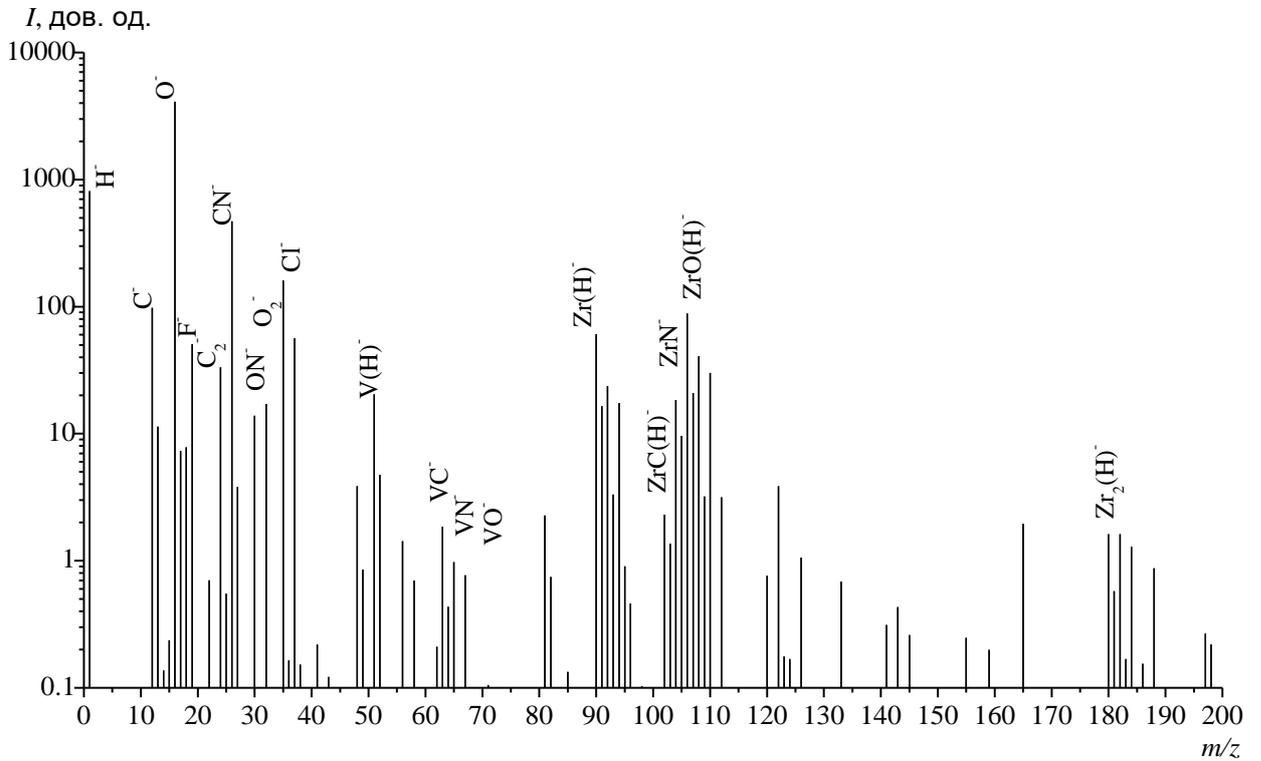
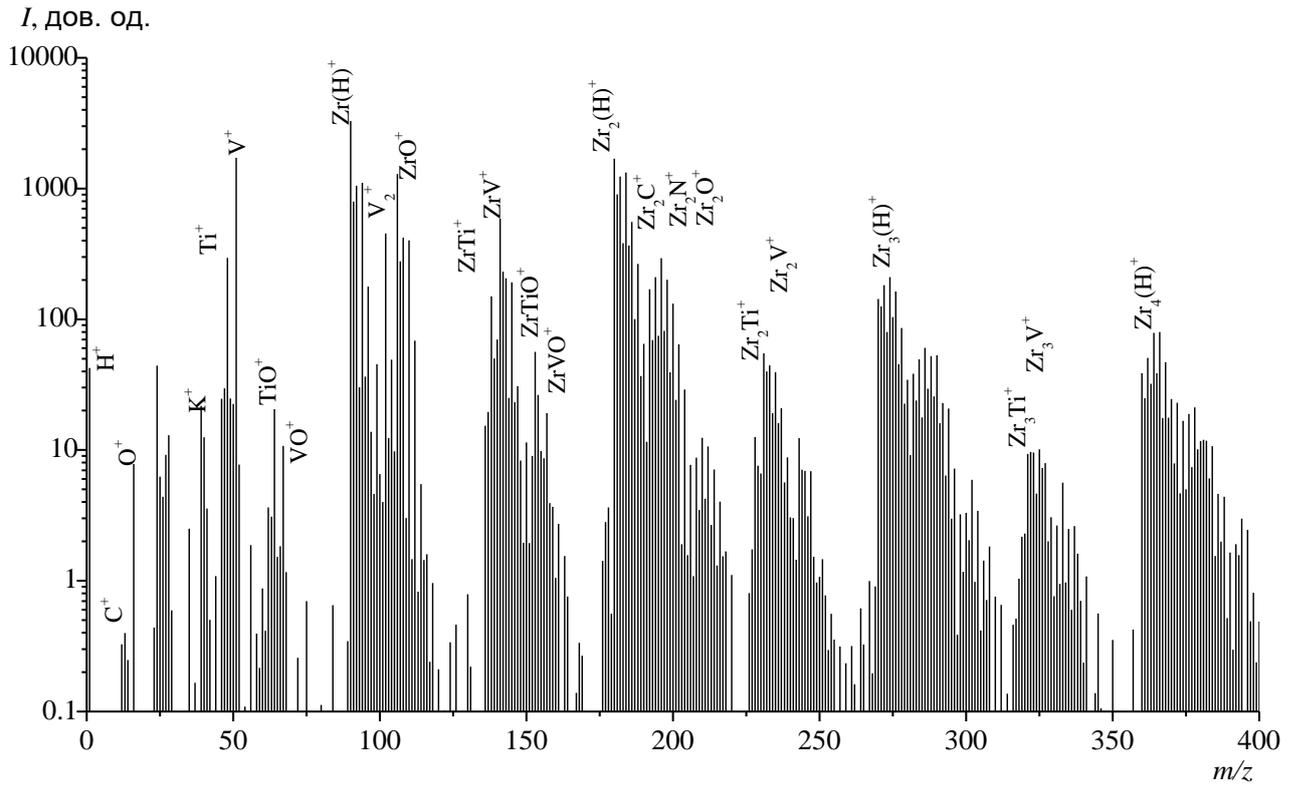


Рис. 3.19 Оглядові мас спектри позитивних та негативних вторинних іонів, розпилених з поверхні сплаву $Zr_{65}V_{30}Ti_5$.

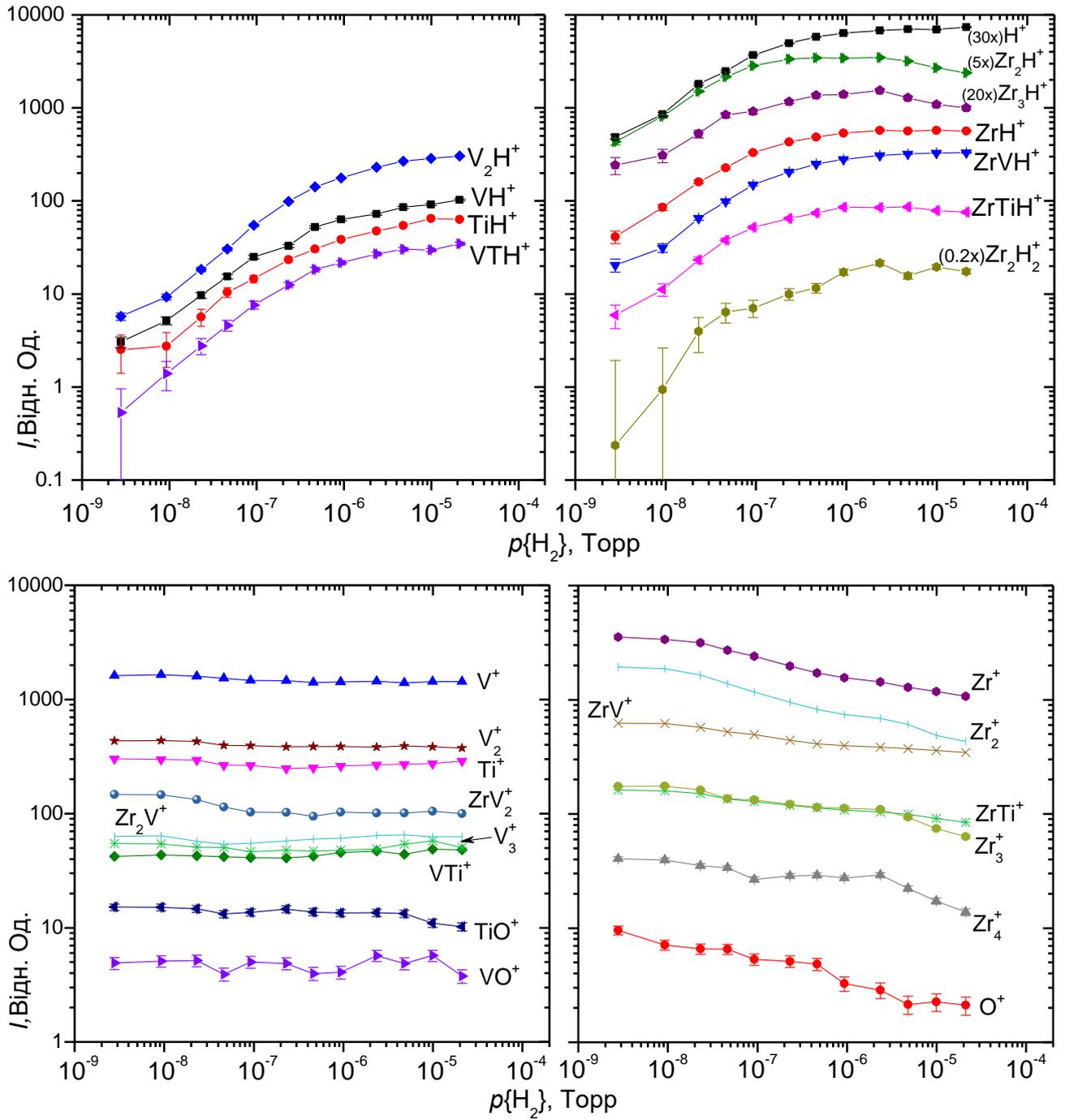


Рис. 3.20 Залежності інтенсивності емісії позитивних вторинних іонів від парціального тиску водню у камері зразка $Zr_{65}V_{30}Ti_5$, $T=318$ К, $j_p=j_{nom}$.

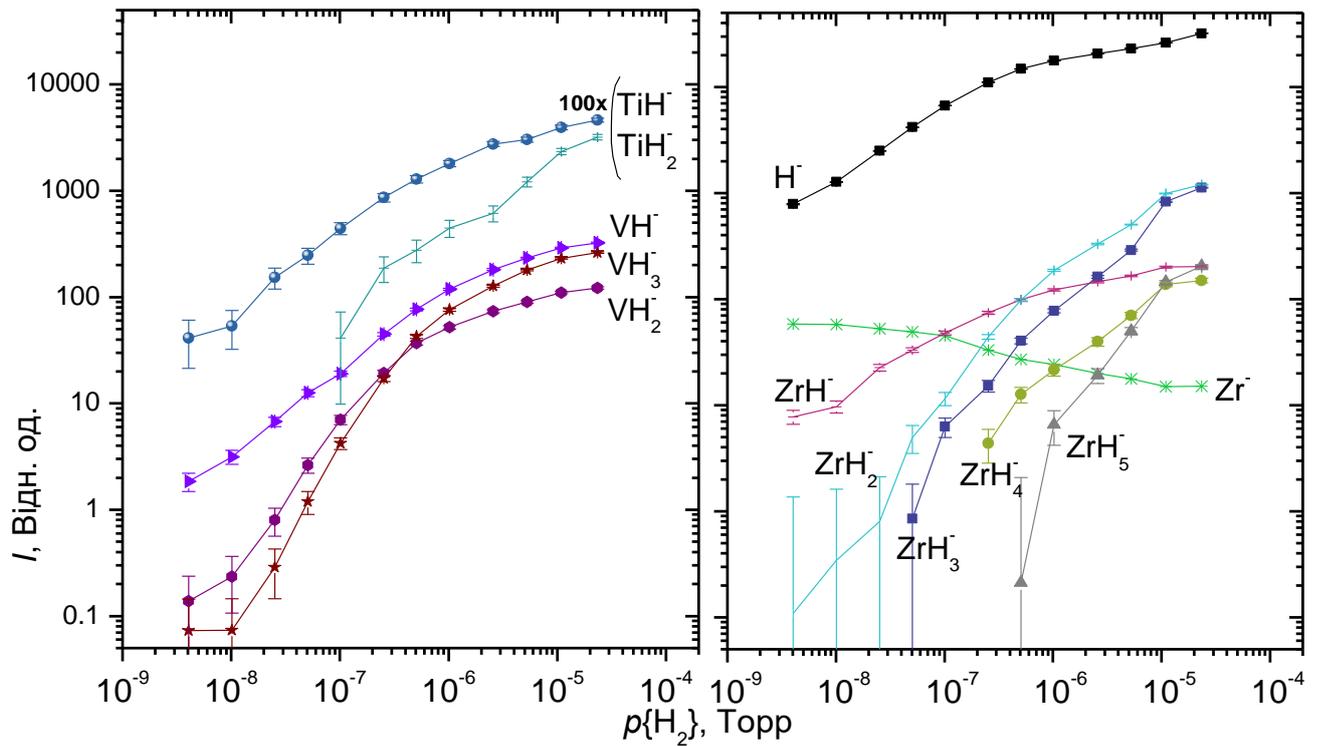


Рис. 3.21 Залежності інтенсивності емісії негативних вторинних іонів від парціального тиску водню у камері зразка $Zr_{65}V_{30}Ti_5$, $T=324$ К, $j_p=j_{ном}$.

відрізняються від співвідношень у випадку сплаву $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$. Величина виходу іонів VH_3^- не досягає величини виходу іонів VH^- , у той час, як для сплаву $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$, починаючи з певних значень концентрації, виходи VH_3^- були вищими за виходи VH^- . А от співвідношення виходів іонів ZrH_2^- та ZrH_3^- , а також виходів іонів ZrH_4^- та ZrH_5^- змінюються у іншому напрямку з переходом від сплаву $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$ до сплаву $Zr_{65}V_{30}Ti_5$. Незначні величини виходів НВІ TiH_k^- та ізобарична інтерференція з іонами V^- заважають точним вимірюванням залежностей для цих іонів.

Вплив водню на виходи ПВІ не пов'язаних з воднем також дещо відрізняється від результатів досліджень впливу водню на виходи аналогічних ВІ для сплаву $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$. Зокрема для ПВІ з ванадієм підвищення виходів зі збільшенням концентрацій водню відсутнє, для даного сплаву виходи таких іонів практично не змінюються. Для ПВІ з цирконієм зниження $I_{ВІ}$ зі збільшенням тиску водню більш значне ніж спостерігалось для попередніх досліджених сплавів з цирконієм.

Результати вимірювань впливу температури зразка на $I_{\text{ВІ}}$ низки ВІ при підвищеному парціальному тиску водню наведено на Рис. 3.22 та Рис. 3.23. Отримані залежності $I_{\text{ВВІ}}$ від температури загалом складніші, ніж для попередніх досліджених сплавів. Зі збільшенням температури зразка $I_{\text{ВВІ}}$ ПВІ з ванадієм та титаном зазнають досить нерівномірних змін, у той час як для виходів ВВІ з цирконієм, за тих самих значень температури, змін не відбувається. Для негативних ВВІ VH_k^- на залежностях їх $I_{\text{ВІ}}$ від температури спостерігаються нерівномірності змін при $T = 450 - 550 \text{ K}$, аналогічно до залежностей для позитивних ВВІ з V. При цьому, при таких температурах немає значних нерівномірностей у залежностях для іонів ZrH_k^- .

Діаграми кореляції для ВВІ на Рис. 3.24 показали, що для даного сплаву не можна напряму зробити висновок про зв'язок виходів ВВІ лише з концентрацією водню на поверхні сплаву, оскільки зі збільшенням температури взаємозв'язки між $I_{\text{ВВІ}}$ з V та ВВІ з Zr значно змінюються. Однак підвищення температури не вносить значних змін у взаємозв'язки між виходами VH^+ та іншими ВВІ з V, також температура не вносить значних змін у взаємозв'язки між виходом ВІ ZrH^+ та виходами інших ВВІ з Zr. Для водневмісних НВІ підвищення температури також порушує взаємозв'язки між виходами іонів з Zr та іонів з V, однак, аналогічно до ПВІ, взаємозв'язки між виходими ZrH_k^- зберігаються, як зберігаються і взаємозв'язки між виходами іонів VH_k^- . Для виходів TiH_k^- , на відміну від позитивних іонів TiH^+ , зберігається взаємозв'язок з виходами іонів VH_k^- .

На Рис. 3.25 наведено порівняння залежностей $I_{\text{ВВІ}}$ від парціального тиску водню з Рис. 3.20 та нормованих залежностей $I_{\text{ВВІ}}$ від парціального тиску водню, виміряних при п'ятикратно зменшеній густині струму Π для низки водневмісних ПВІ. На відміну від результатів для попередніх сплавів, подвійно-нормовані залежності збігаються з залежностями, отриманими при звичайній густині струму лише частково.

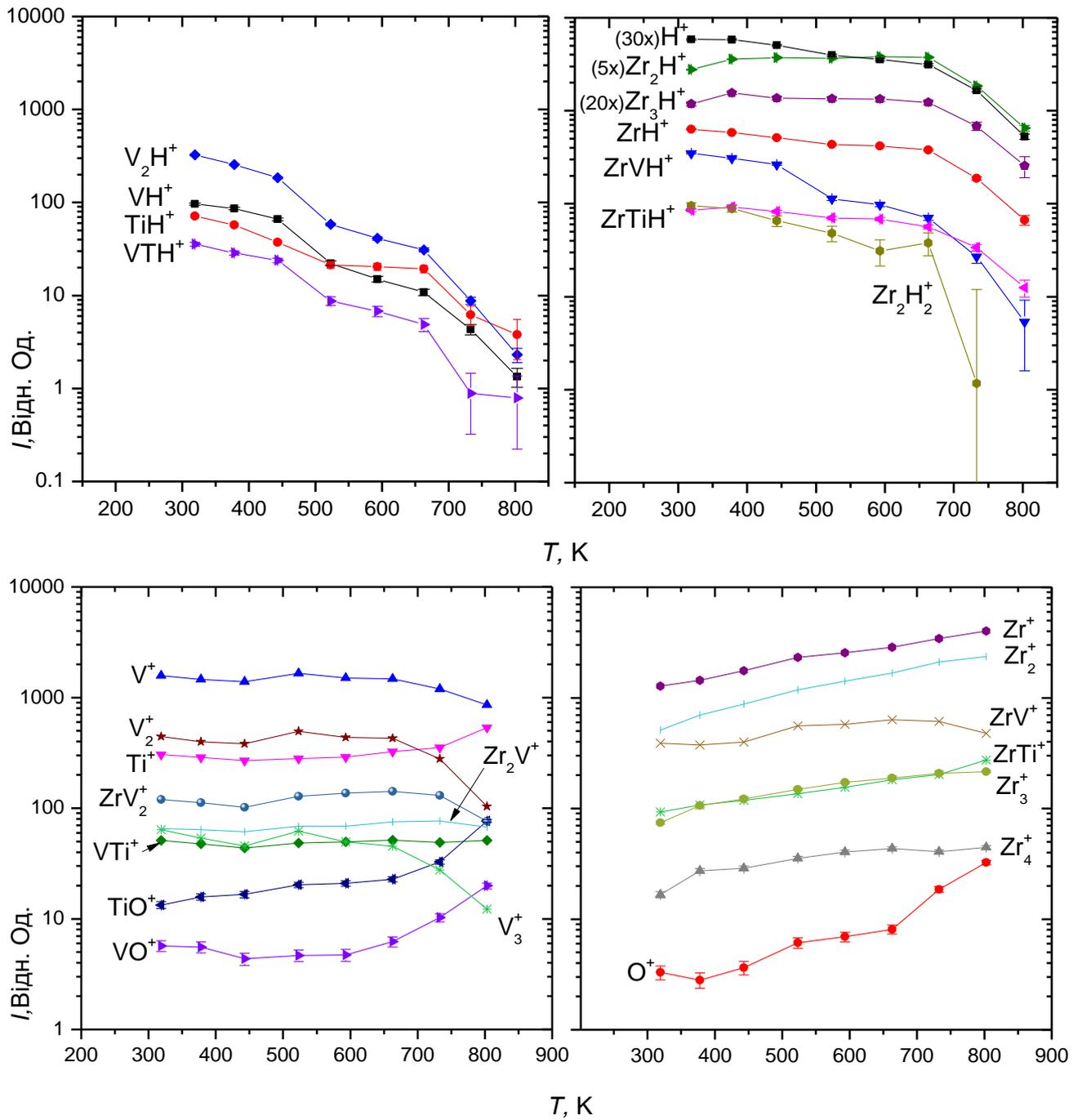


Рис. 3.22 Залежності інтенсивності емісії позитивних вторинних іонів від температури зразка $Zr_{65}V_{30}Ti_5$ при підвищеному парціальному тиску водню в камері зразка: $p\{H_2\}=8.9 \times 10^{-6}$ Торр; $j_p=j_{nom}$.

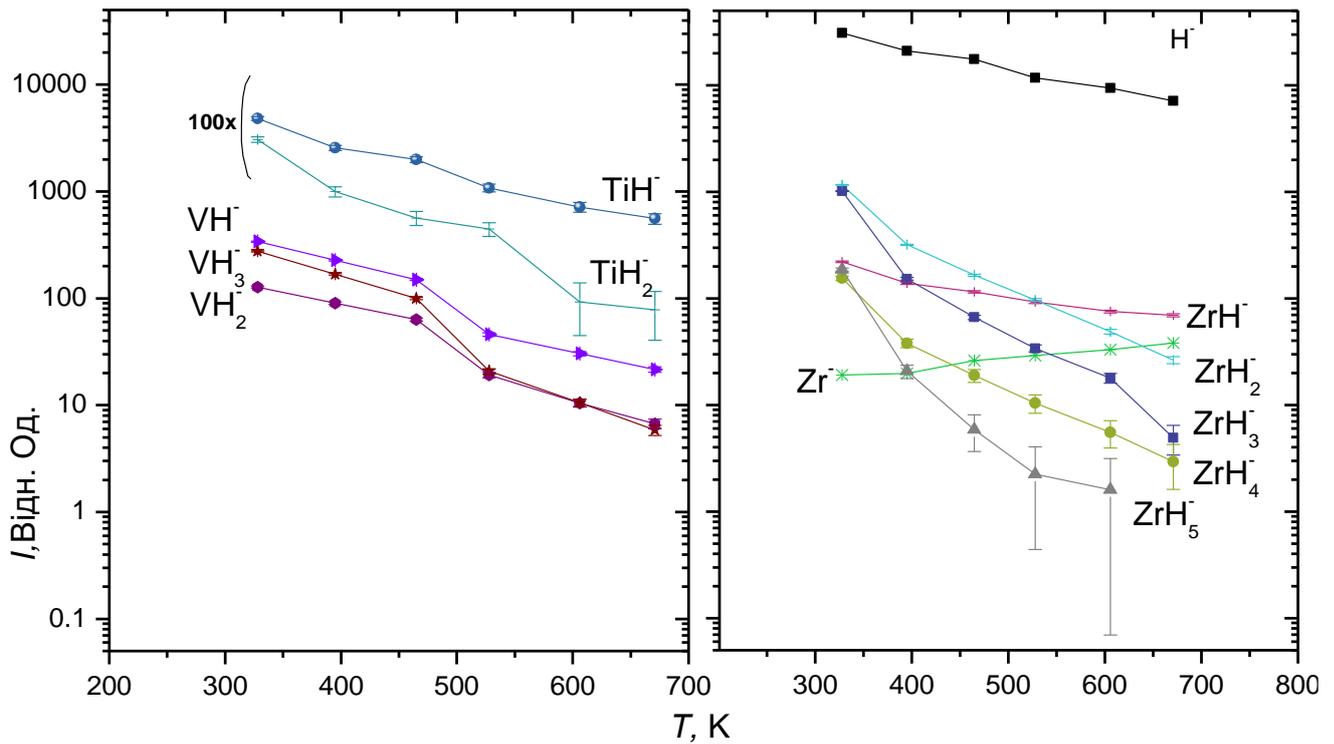


Рис. 3.23 Залежності інтенсивності емісії негативних вторинних іонів від температури зразка $Zr_{65}V_{30}Ti_{15}$ при підвищеному парціальному тиску водню в камері зразка: $p\{H_2\}=1.05 \times 10^{-5}$ Торр; $j_p=j_{nom}$

У більшості нормованих залежностей, вимірюваних при $j_p=0,2 \times j_{nom}$, точка, що відповідає найменшому тиску, має дещо підвищену інтенсивність, що свідчить про більш високу фонову (не обумовлену адсорбцією водню у момент вимірювань) концентрацію водню. Для ВІ з V, величини I_B , що складають нормовані залежності є нижчими у середині діапазону тиску водню.

Для ВІ з цирконієм, зокрема для Zr_2H^+ та Zr_3H^+ , зниження інтенсивностей, що спостерігається при найбільших тисках водню, спостерігається приблизно при тих самих абсолютних величинах тиску, що на залежностях від тиску водню вимірюваних при $j_p=j_{nom}$, що на залежностях вимірюваних при $j_p=0,2 \times j_{nom}$. Такі результати свідчать, що у цих умовах величини концентрації водню на поверхні залежать не лише від відношення тиску водню до густини струму ПІ, тобто відношенням швидкостей процесів адсорбції та розпилення, а також залежать від абсолютної величини тиску, додатково до відношення тиску до густини ПІ.

Тобто водень на поверхні $Zr_{65}V_{30}Ti_{15}$ вже при температурі 300-330 К зазнає значного впливу ще інших процесів окрім адсорбції та розпилення.

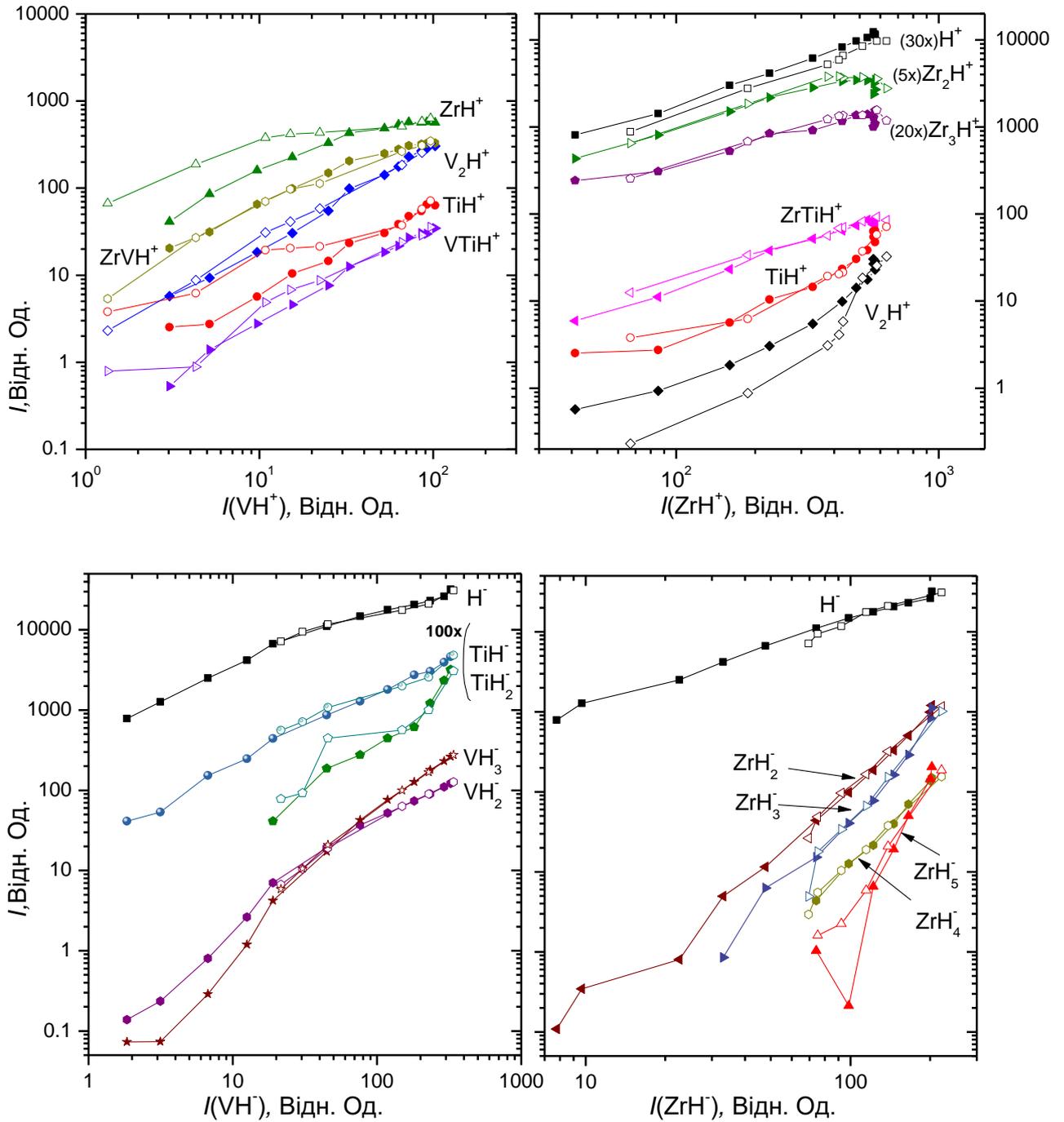


Рис. 3.24 Кореляції інтенсивності емісії водневмісних вторинних іонів.

Порожнисті позначки – залежності від температури зразка Zr₆₅V₃₀Ti₅ (дані на Рис. 3.22 та Рис. 3.23), суцільні – залежності від тиску водню (дані на Рис. 3.20, 3.21)

Специфічне зниження інтенсивностей при тиску водню більше 5×10^{-6} Торр спостерігається для іонів $Zr_2(H)^+$, $Zr_3(H)^+$, Zr_4^+ . Таке специфічне зниження не спостерігалось для інших сплавів, однак подібне зниження $I_{ВІ}$ зазначених іонів у залежностях від парціального тиску водню також спостерігалось при проведенні вимірювань зі зразком чистого цирконію.

У роботі [329] досить значне зниження коефіцієнта розпилення було виявлено при взаємодії водню з титаном, який може утворювати стабільні гідриди в умовах високого вакууму при кімнатній температурі (як і цирконій), тоді як при взаємодії водню з ванадієм, з яким водень не утворює гідриду в умовах високого вакууму і температури >300 К, значного зниження коефіцієнта розпилення виявлено не було.

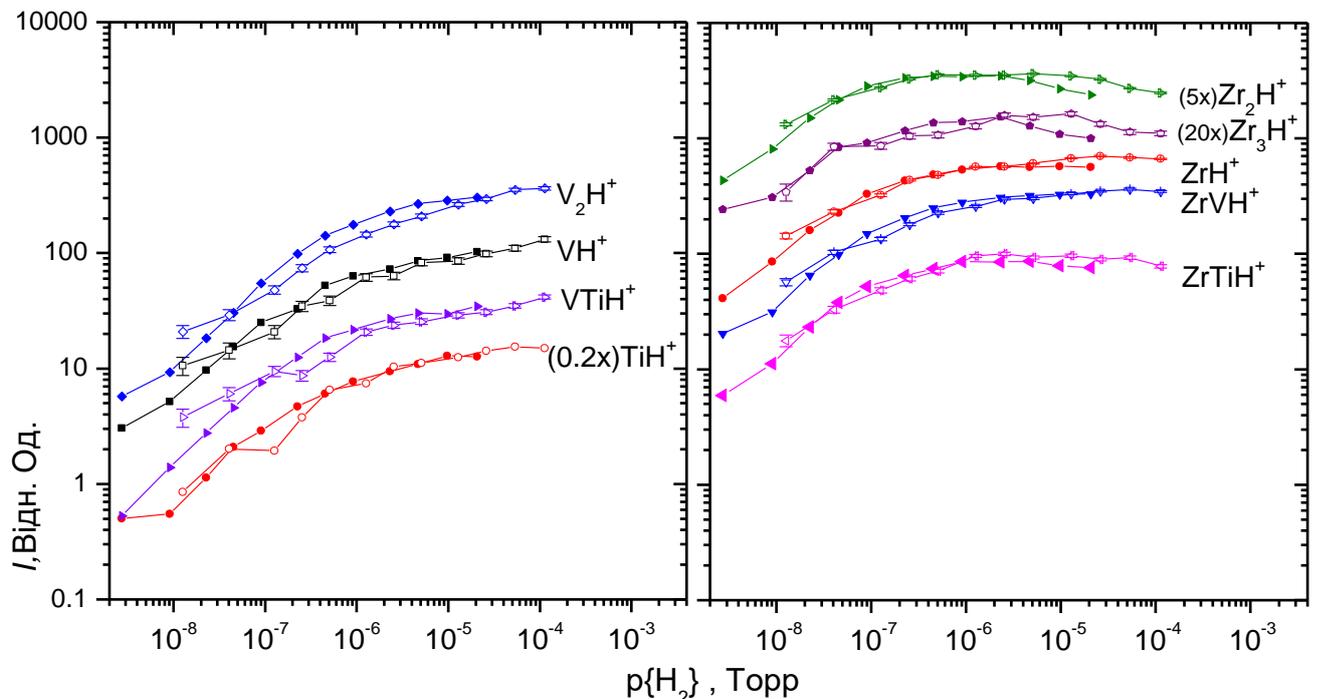


Рис. 3.25 Порівняння залежностей інтенсивності емісії вторинних іонів від парціального тиску водню в камері зразка $Zr_{65}V_{30}Ti_5$ при різних значеннях густини струму первинних іонів: заповнені позначки - дані з Рис. 3.20; порожні позначки віднормовані дані (значення як абсцис, так і ординат помножено на 5), отримані при $j_p = 0,2 \times j_{ном}$, $T = 308$ К для НВІ та 305 К для ПВІ.

Для пояснення особливостей, що відокремлюють результати для сплаву $Zr_{65}V_{30}Ti_5$ від результатів, отриманих для раніше розглянутих сплавів, зокрема порушення кореляції $I_{ВВІ}$ між іонами з ванадієм та іонами з цирконієм при

варіюванні температури та різниці у ефектах зниження густини струму на залежності $I_{\text{ВВІ}}$ цих ВІ, було висунуто гіпотезу, що негомогенний фазовий склад досліджуваного зразка, і відповідно склад поверхні, є причиною зазначених особливостей. Тобто, у межах аналізованої площі поверхні зразка присутні ділянки різних типів поверхні, які відрізняються за характеристиками взаємодії з воднем, а також характеризуються різними специфічними для них типами ВІ. Зокрема для цього сплаву, це ділянки поверхні фази з вмістом ванадію, та ділянки поверхні іншої фази, яка містить цирконій і не містить в складі ванадію.

Підставами для цього, є дані щодо фазового складу системи Zr-V-Ti [330], а також результати дослідження [316] низки сплавів на основі цирконію, ванадію та заліза, де з'ясовано, що при кількості цирконію у складі сплавів більше ніж 33% ат., у їх складі, окрім фаз Лавеса $\text{Zr}(\text{V},\text{Fe})_2$, також присутня фаза $\alpha\text{-Zr}$, і після гідрування, відповідно, присутній гідрид цирконію $\epsilon\text{-ZrH}_2$.

Для перевірки гіпотези стосовно негомогенного фазового складу дослідженого зразка сплаву $\text{Zr}_{65}\text{V}_{30}\text{Ti}_5$ було проведено його СЕМ+ЕДРС. За результатами аналізу, які наведені на Рис. 3.26, було встановлено, що основними фазами у складі сплаву є первинний цирконій та евтектика інтерметаліду ZrV_2 з цирконієм. Титан же присутній у обох основних фазах зразку сплаву відповідно до результатів мапінгу Ti K α 1. Таким чином, це підтверджує інтерпретацію результатів досліджень для сплаву $\text{Zr}_{65}\text{V}_{30}\text{Ti}_5$, як таких, що відповідають гетерогенному складу поверхні зразка.

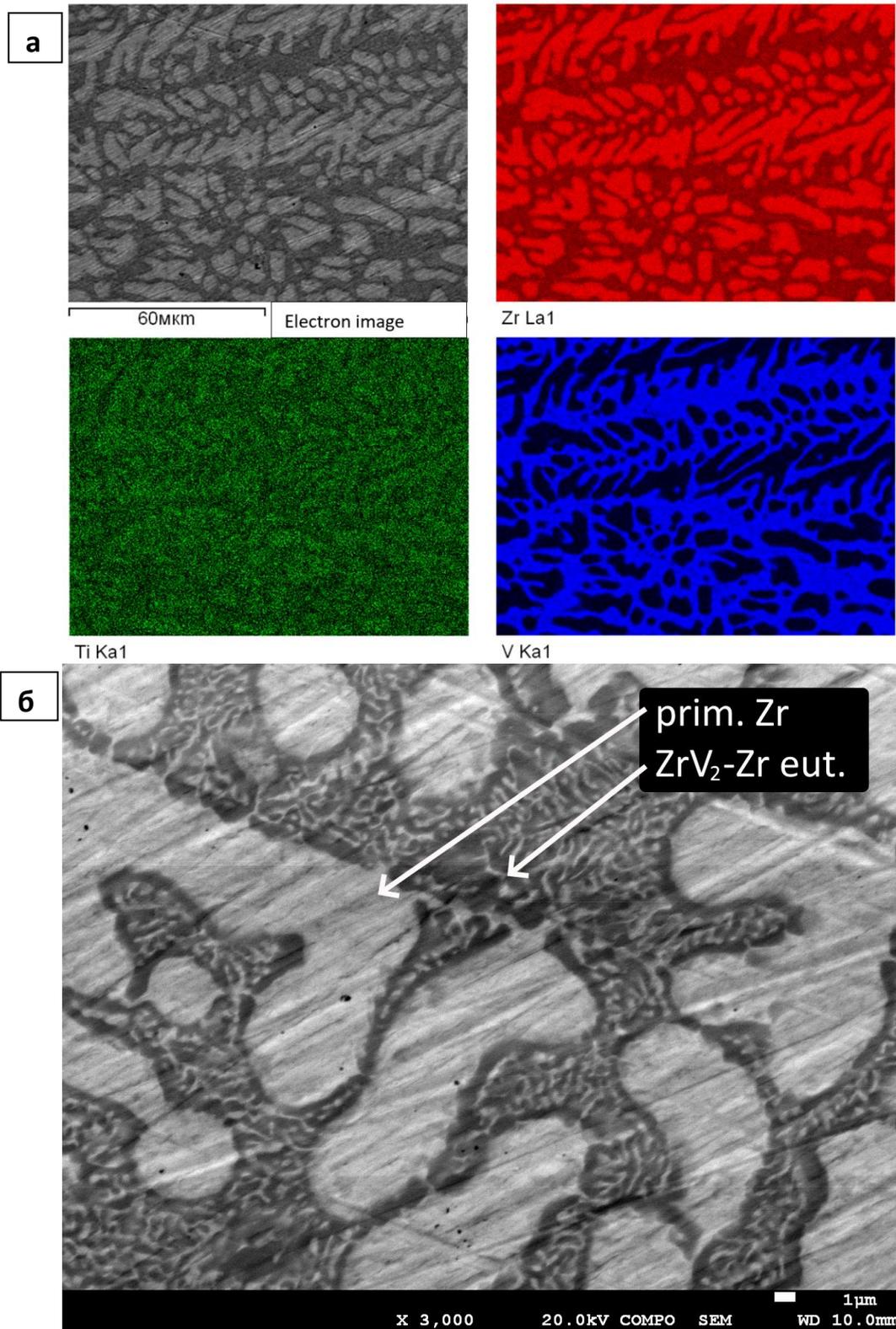


Рис. 3.26 **а**: Мапа розподілення компонентів сплаву $Zr_{65}V_{30}Ti_5$ по поверхні зразка за результатами ЕДРС-аналізу, **б**: зображення поверхні зразка отримане при СЕМ-аналізі з детектуванням розсіяних електронів.

3.5. Результати для сплаву $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$

Оглядові мас спектри ВІ розпилених з поверхні зразка даного сплаву наведено на Рис. 3.27. Мас спектри ПВІ, розпилених з поверхні сплаву $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$, здебільшого подібні до мас спектрів попередньо досліджених сплавів та включають атомарні іони компонентів сплаву $Ti^+ Mn^+ Fe^+ Zr^+$, кластерні іони, що містять атоми цирконію, марганцю, заліза і титану, а також комплексні іони, що містять атоми компонентів сплаву та атоми Н, О і С. Найбільші величини $I_{ВІ}$ у мас спектрах ПВІ мають іони Zr^+ та Ti^+ . У мас спектрах НВІ присутні атомарні іони компонентів сплаву Zr^- та Fe^- , разом із типовими іонами електронегативних елементів: H^- , C_2^- , O^- , C^- , Cl^- , F^- та поліатомними іонами, що включають як атоми компонентів сплаву, так і атоми Н, О, N та С.

За присутності водню на поверхні сплаву $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$, у мас спектрах ПВІ іони металів та металеві кластерні іони супроводжуються відповідними ВВІ, та, як і для попередніх сплавів, кількість атомів водню у складі іона більше одного лише коли кількість атомів металу у складі такого іона більше двох. Значною перешкодою для повноти дослідження даного сплаву є близькість мас ізотопів марганцю ^{55}Mn та найбільш поширених ізотопів заліза ^{56}Fe та ^{54}Fe , що у випадку наявності цих металів у складі ВВІ заважає повноцінному розділенню питомих внесків цих іонів у величини інтенсивності піків мас спектрів. Через це більшість ВІ з залізом або марганцем у складі залишилася поза аналізом.

У мас спектрах НВІ, за присутності водню на поверхні, вдалося ідентифікувати іони TiH_k^- $k \leq 3$, та ZrH_k^- $k \leq 5$. $I_{ВІ}$ негативних кластерних іонів з декількома атомами металу є замалою для достатньо точної ідентифікації та вимірювання залежностей інтенсивності від експериментальних параметрів. Серед негативних ВВІ, вихід іонів H^- найбільший. Результати вимірювань впливу парціального тиску водню на $I_{ВІ}$ наведено на Рис. 3.28 для ПВІ та на Рис. 3.29 для НВІ. Залежності $I_{ВІ}$ від параметрів експериментів на малюнках нижче (за відміченими винятками) наведено для піків іонів, що складаються з найбільш поширених ізотопів: ^{90}Zr , ^{56}Fe та ^{48}Ti .

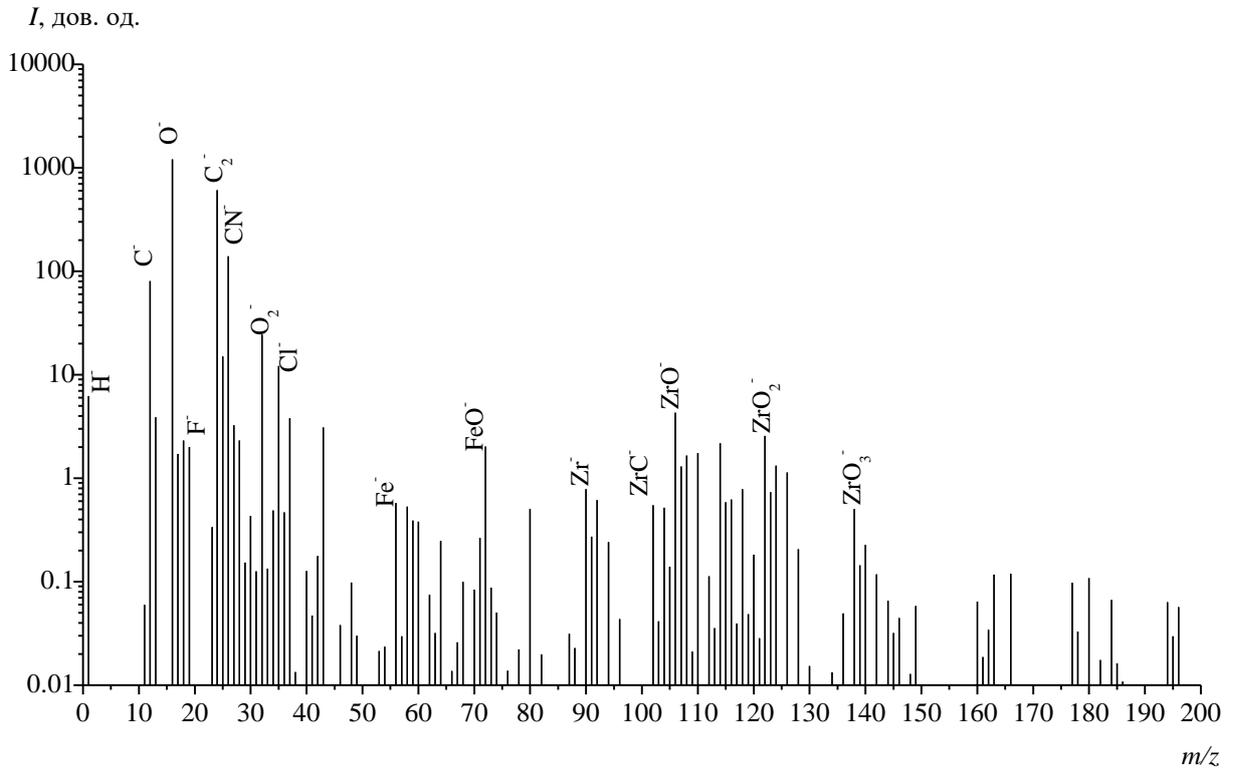
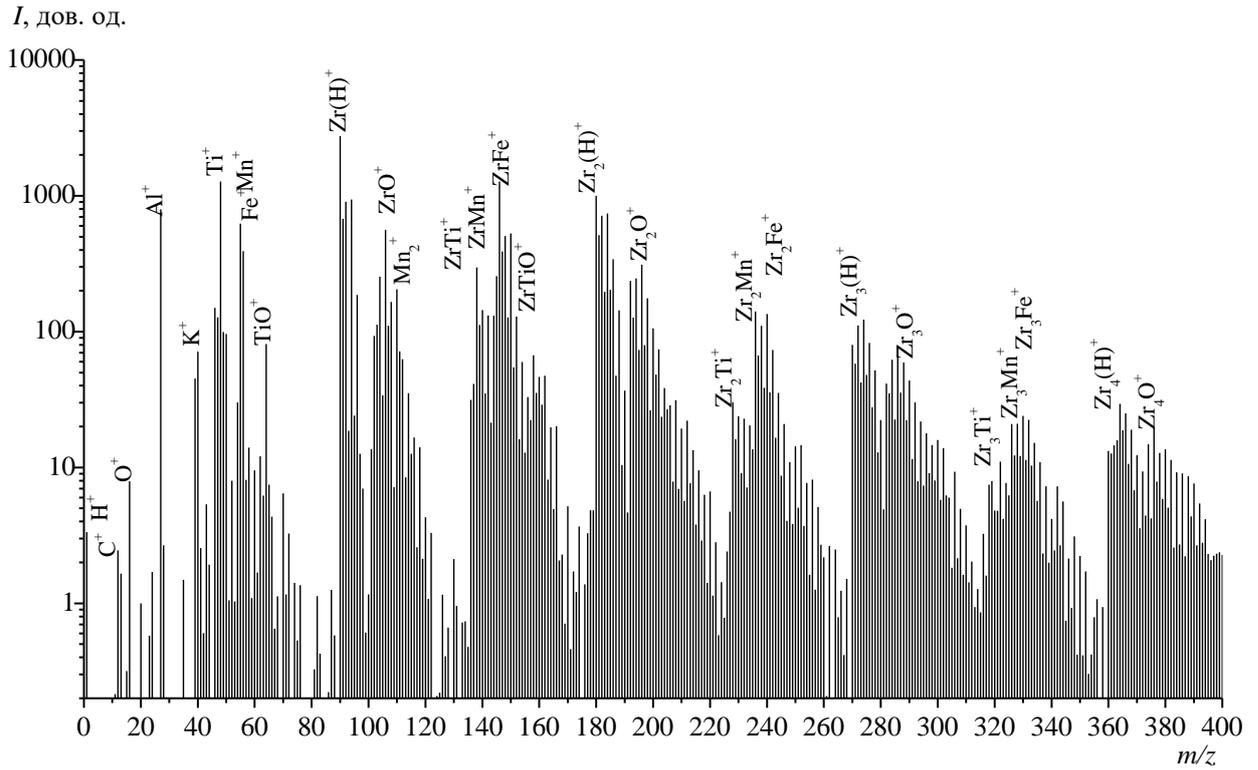


Рис. 3.27 Оглядові мас спектри позитивних та негативних вторинних іонів, розпилених з поверхні сплаву $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$.

Збільшення парціального тиску водню призводить до збільшення $I_{\text{ВВІ}}$, у результаті зростання концентрації водню на поверхні. $I_{\text{ВВІ}}$ для ПВІ з титаном та залізом істотніше залежать від тиску водню у діапазоні більших тисків, ніж $I_{\text{ВВІ}}$ ПВІ з цирконієм. Залежності $I_{\text{ВВІ}}$ від тиску водню для TiH^+ та FeH^+ , у рамках похибки, практично однакові, аналогічно результатам отриманим для сплаву TiFe . Також, аналогічно для результатів отриманих для TiFe , інтенсивність емісії ВІ Н^+ перестає зростати з підвищенням тиску водню при ще наявному зростанні інтенсивностей інших ВВІ . $I_{\text{ВВІ}}$ з цирконієм зростають схожим чином із інтенсивністю TiH^+ та FeH^+ при невеликих величинах тиску, однак швидкість їх зростання стає меншою, ніж для FeH^+ при достатньо великих тисках, що також вже спостерігалось у результатах для сплавів $\text{Zr}(\text{V}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2$ та Zr_2Fe . Залежності $I_{\text{ВІ}}$ НВІ від тиску, які вдалося виміряти, якісно схожі з залежностями для таких саме ВІ у результатах для раніше досліджених сплавів.

Вплив водню на виходи ПВІ, не пов'язаних з воднем, значно не відрізняється від впливу водню на виходи аналогічних ВІ для досліджених раніше сплавів. Зокрема виходи іонів Fe^+ TiO^+ Mn^+ Mn_2^+ не залежать від концентрації водню. Для виходів ВІ з титаном, окрім TiO^+ , можна відзначити деяке збільшення, а виходи ВІ Zr^+ , Zr_2^+ знижуються з підвищенням тиску водню, як і в результатах для раніше досліджених сплавів.

Результати вимірювань впливу температури зразка на $I_{\text{ВІ}}$ при підвищеному парціальному тиску водню наведено на Рис. 3.30 та Рис. 3.31. Отримані залежності загалом схожі з залежностями отриманими для сплаву TiFe . Виходи як позитивних, так і негативних ВВІ не залежать від температури в діапазоні від 300 до ~ 450 К та монотонно знижуються при подальшому підвищенні температури зразка. Порівняння подвійно-нормованих залежностей $I_{\text{ВВІ}}$ від парціального тиску водню (Рис. 3.32), виміряних при $j_p=0,2 \times j_{\text{ном}}$ та аналогічних залежностей виміряних при $j_p=j_{\text{ном}}$, показало, що за умов проведення таких експериментів виходи ВВІ також залежать лише від концентрації водню, що у даних умовах визначається відношенням швидкості адсорбції до швидкості розпилення.

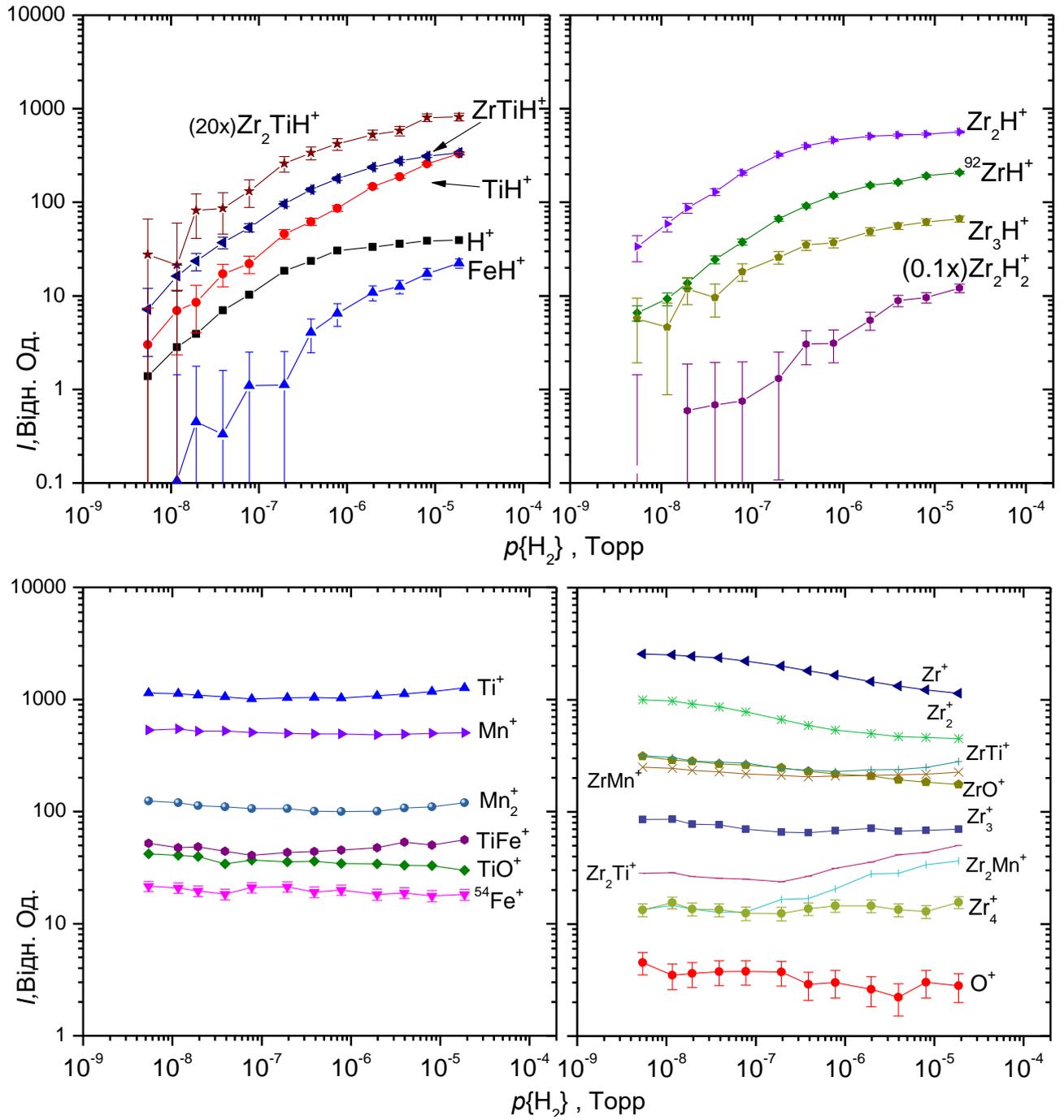


Рис. 3.28 Залежності інтенсивності емісії позитивних вторинних іонів від парціального тиску водню у камері зразка $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$, $T=320$ К, $j_p=j_{nom}$.

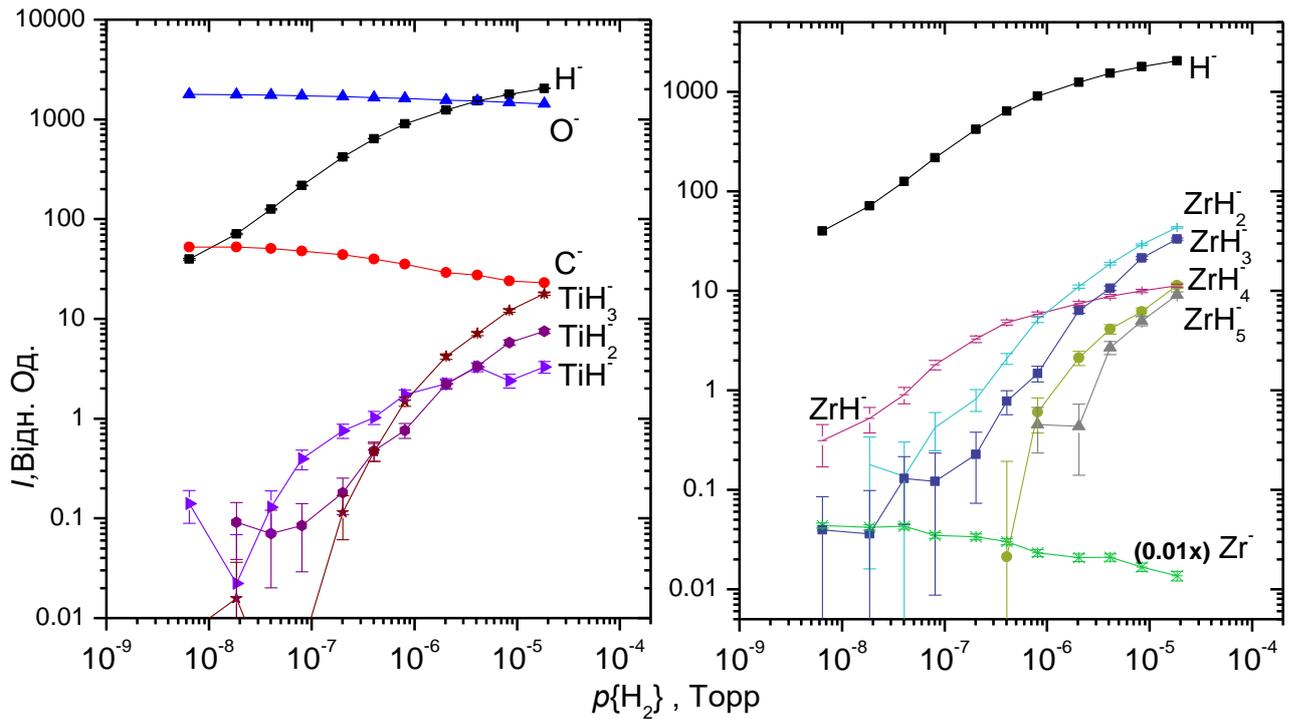


Рис. 3.29 Залежності інтенсивності емісії негативних вторинних іонів від парціального тиску водню у камері зразка $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$, $T=327$ К, $j_p=j_{ном}$.

З побудованих діаграм кореляції для ВВІ (Рис. 3.33) можна зробити висновок, що температура зразка практично не впливає на взаємозв'язки між $I_{ВВІ}$. Це означає, що для даного сплаву зміни виходів ВВІ пов'язані зі змінами концентрації водню на поверхні, незважаючи на те, чи то зміна тиску водню, чи зміна температури зразка призвела до зміни концентрації водню на поверхні.

Загалом, згідно результатів отриманих для цього сплаву в експериментах в умовах стаціонарної динамічної рівноваги, взаємодія водню зі сплавом $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$ є подібною до взаємодії водню зі сплавом $TiFe$. Чого можна було очікувати спираючись на те, що основна фаза $Zr(Mn-Fe)_2$ розчиняє водень порівняно обмежено (макс. кількістю $\sim 0,03$ Н/ат.) та формує гідрид з рівноважними тиском $0.2-10 \times 10^5$ Па при кімнатній температурі [318].

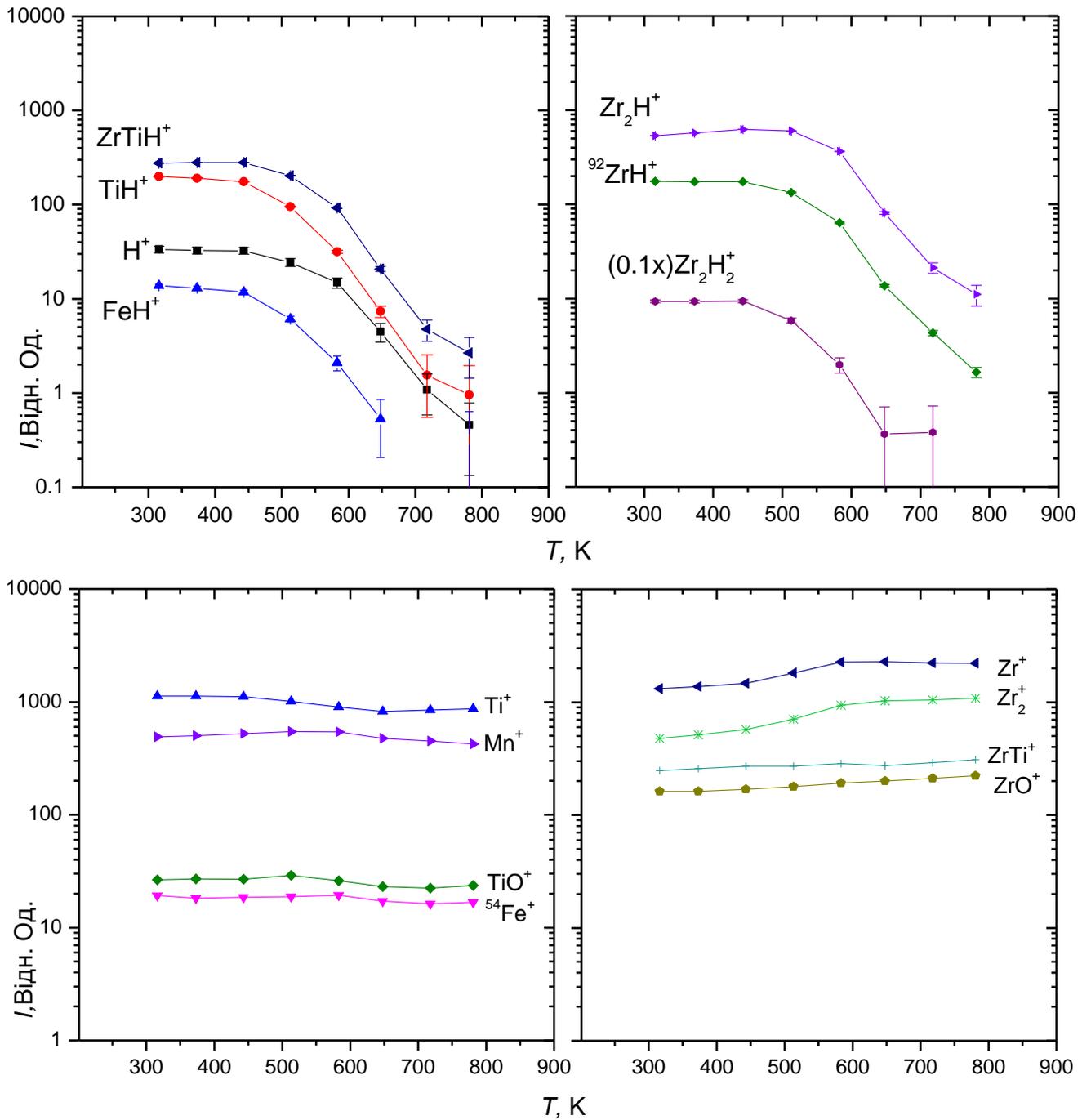


Рис. 3.30 Залежності інтенсивності емісії позитивних вторинних іонів від температури зразка при підвищеному парціальному тиску водню в камері зразка

$$Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4} : p\{H_2\}=4.5 \times 10^{-6} \text{ Торр}; j_p=j_{nom}$$

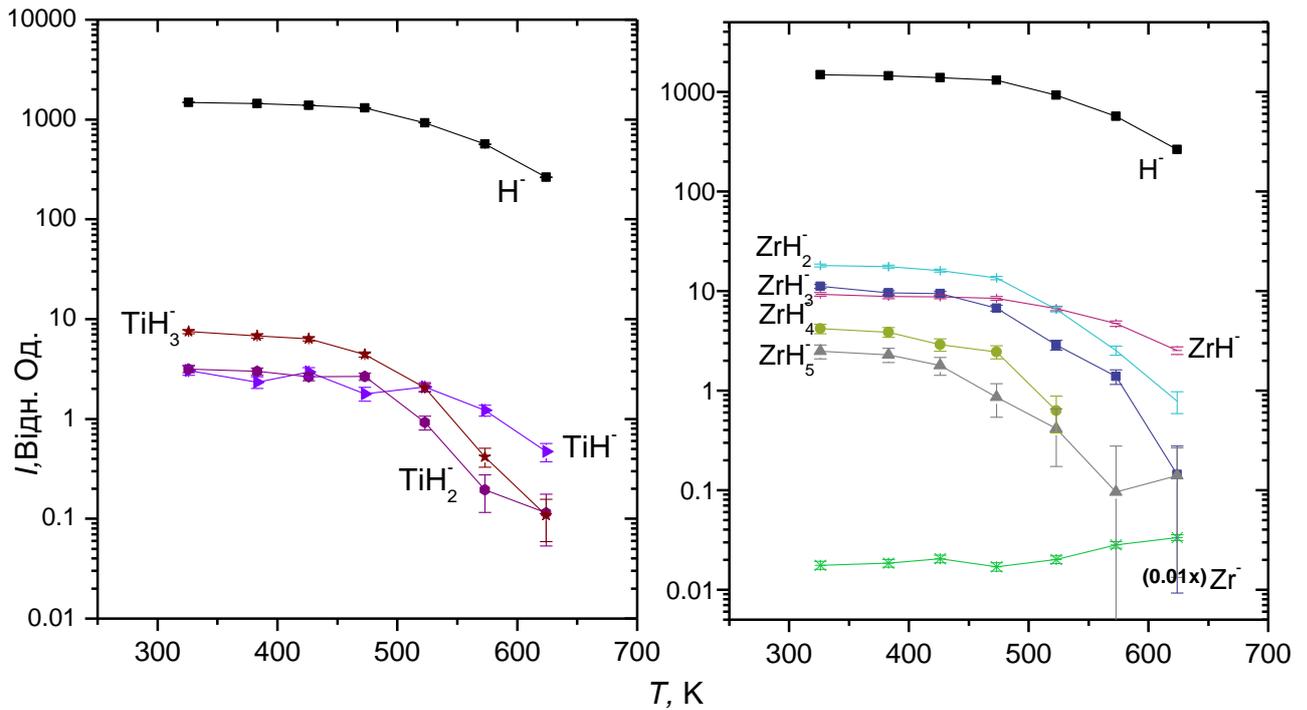


Рис. 3.31 Залежності інтенсивності емісії негативних вторинних іонів від температури зразка $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$ при підвищеному парціальному тиску водню в камері зразка: $p\{H_2\}=4.5 \times 10^{-6}$ Торр; $j_p=j_{nom}$

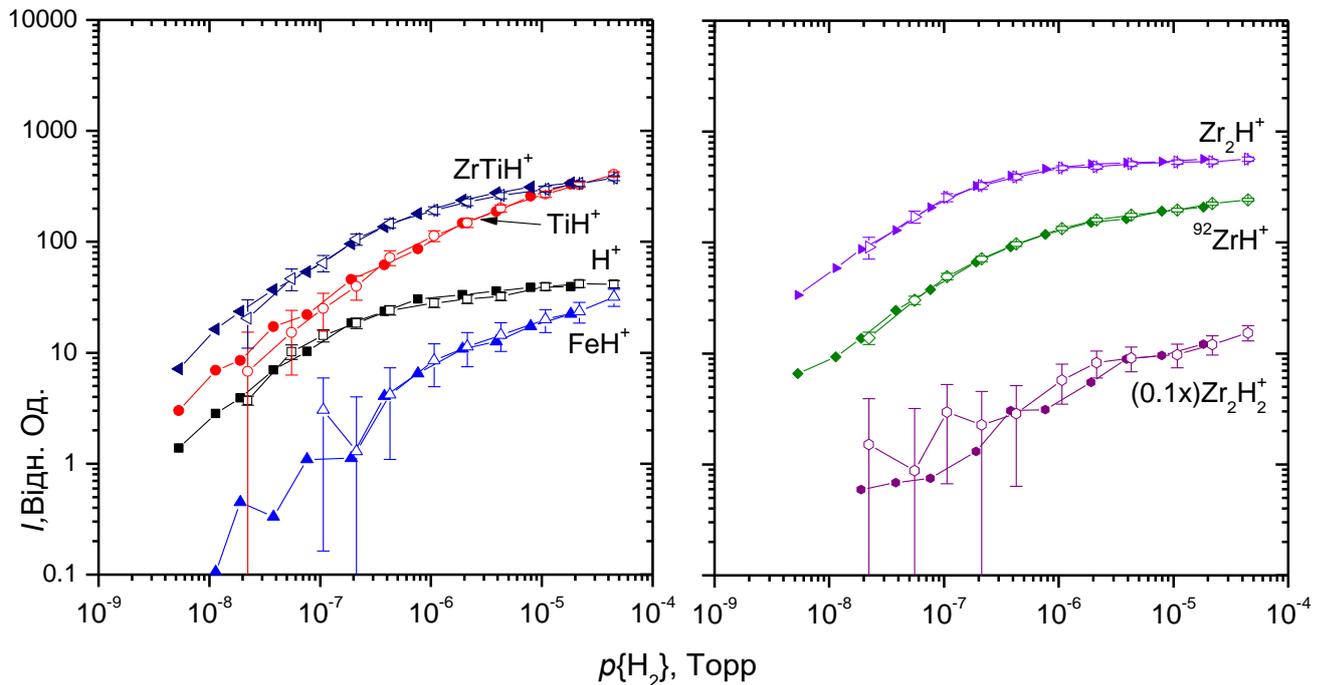


Рис. 3.32 Порівняння залежностей інтенсивності емісії вторинних іонів від тиску водню в камері зразка $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$ при різних значеннях густини струму первинних іонів: заповнені позначки - дані з Рис. 3.28; порожні позначки віднормовані дані (значення як абсцис, так і ординат помножено на 5), отримані при $j_p=0,2 \times j_{nom}$, температура зразка 308 К для НВІ та 304 К для ПВІ.

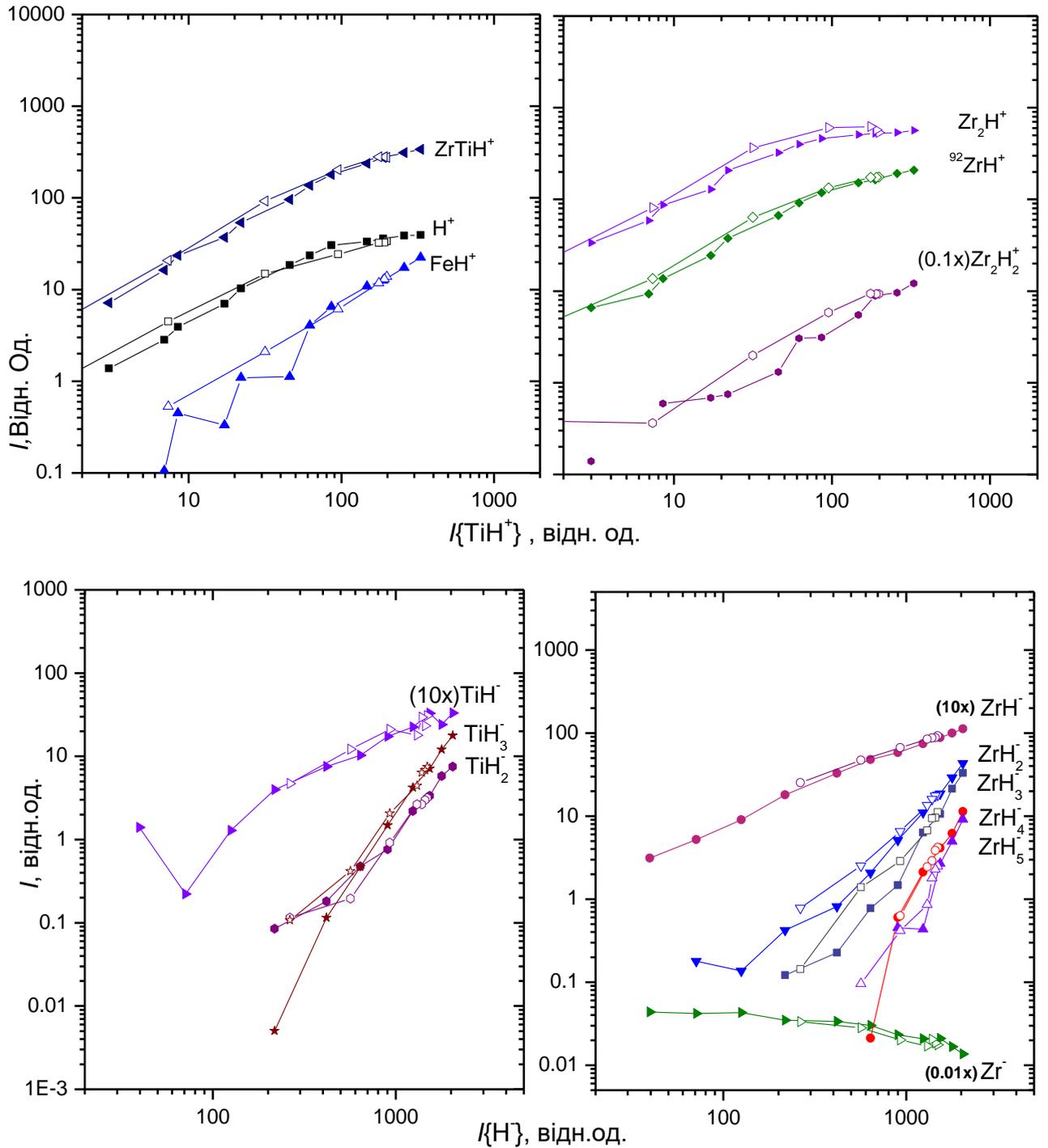


Рис. 3.33 Кореляції інтенсивності емісії вторинних іонів. Порожністі позначки – залежності від температури (дані на Рис. 3.30 та Рис. 3.31), суцільні – залежності від тиску водню (дані на Рис. 3.28, 3.29). Зразок $\text{Zr}_{37.7}\text{Ti}_{4.7}\text{Mn}_{20.2}\text{Fe}_{37.4}$.

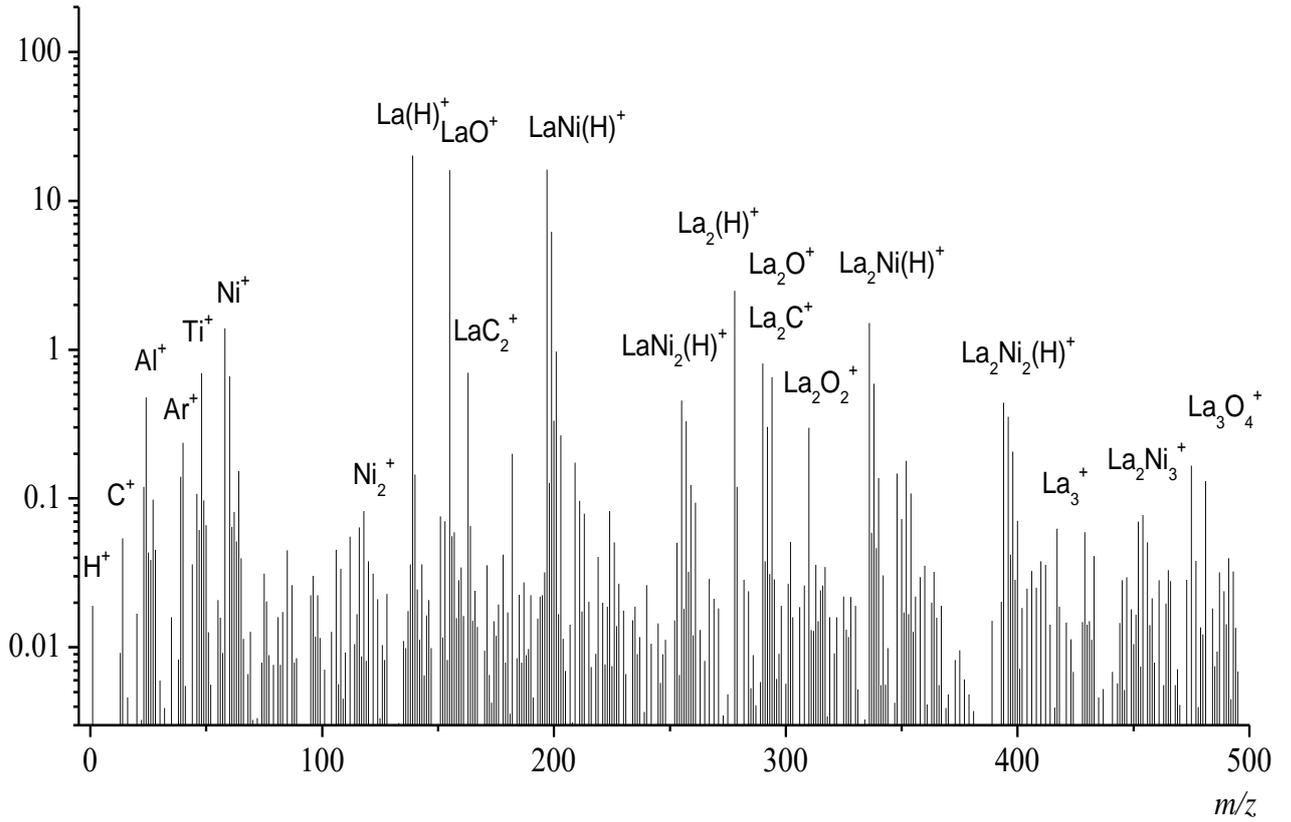
3.6. Результати для сплаву LaNi_5

Оглядові мас спектри ВІ, розпилених з поверхні зразка сплаву LaNi_5 , наведено на Рис. 3.34. Вони включають атомарні іони компонентів сплаву La^\pm Ni^\pm , кластерні іони, що містять атоми лантану та нікелю у різних співвідношеннях, а також комплексні іони, що містять атоми компонентів сплаву та атоми Н, О, С. У мас спектрах НВІ разом із типовими іонами електронегативних елементів: H^- , C_2^- , O^- , C^- , Cl^- , F^- присутні атомарні іони компонентів сплаву та кластерні іони Ni_2^- , Ni_3^- , Ni_4^- , LaNi^- , LaNi_2^- , та інші поліатомні іони, що включають як атоми компонентів сплаву, так і атоми Н, О та С. Величини $I_{\text{ВІ}}$ НВІ з атомами металів у складі є значно більшими, порівнюючи з $I_{\text{ВІ}}$ для аналогічних іонів, що вимірювалися при дослідженнях інших сплавів, за винятком ВВІ LaH_k^- $k \leq 4$, для яких величини інтенсивностей є одного порядку з $I_{\text{ВВІ}}$ ZrH_k^- або VH_k^- у результатах раніше розглянутих сплавів. Така виразна різниця у інтенсивностях пов'язана з присутністю лантану у складі сплаву, адже для лантану та його сполук характерні порівняно низькі значення роботи виходу електрона з поверхні, а також відомо, що зниження роботи виходу поверхні корелює зі значним підвищенням виходів НВІ [132,133].

За присутності водню у складі поверхні сплаву, у мас спектрах ПВІ та НВІ іони металів та металеві кластерні іони супроводжуються відповідними ВВІ $\text{La}_n\text{Ni}_m\text{H}_k^\pm$. На відміну від мас спектрів попередніх сплавів, де $k > 1$ було лише коли $(n + m) \geq 2$ для позитивних іонів, іони LaH_2^+ ідентифіковані у мас спектрі даного сплаву. За достатньої концентрації водню на поверхні, у мас спектрах НВІ вдалося ідентифікувати іони NiH_k^- $k \leq 2$, Ni_2H_k^- $k \leq 3$, LaH_k^- $k \leq 4$, Ni_3H_j^- , LaNiH_j^- , Ni_4H_j^- , $j \leq 3$. Серед негативних ВВІ, виходи іонів H^- та Ni_2H^- близькі за величинами, а вихід іонів NiH_2^- найбільший, за достатньо великої концентрації водню на поверхні, що також спостерігалось авторами [242,245].

Результати вимірювань впливу парціального тиску водню на $I_{\text{ВІ}}$ наведено на Рис. 3.35 для ПВІ та на Рис. 3.36 для НВІ. Залежності $I_{\text{ВІ}}$ від параметрів експериментів на рисунках нижче (за відміченими винятками) наведено для піків іонів, що складаються з найбільш поширених ізотопів: ^{139}La та ^{58}Ni .

I, дов.од.



I, дов. од.

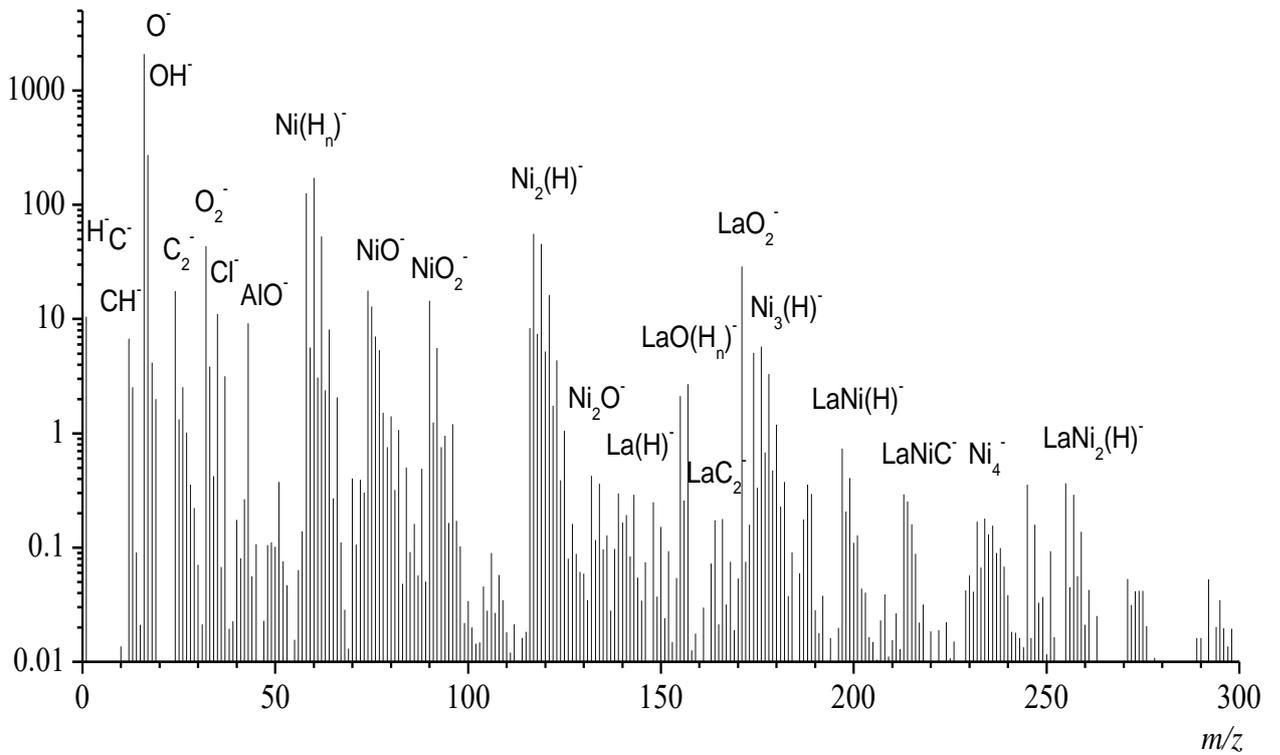


Рис. 3.34 Оглядові мас спектри позитивних та негативних вторинних іонів, розпилених з поверхні сплаву $LaNi_5$.

Збільшення парціального тиску водню призводить до збільшення $I_{\text{ВВІ}}$. Серед ПВІ залежності від тиску приблизно однакові для іонів LaH^+ , La_2H^+ , LaNiH^+ , H^+ , LaNi_2H^+ - з одним атомом водню у складі, однак більш значно залежать від тиску $I_{\text{ВВІ}}$ LaH_2^+ , La_2H_2^+ - з двома атомами водню, а також $I_{\text{ВВІ}}$ Ni_2H^+ , Ni_3H^+ . Серед різноманіття залежностей від тиску, отриманих для водневмісних НВІ, залежності приблизно однакові для іонів з одним атомом водню у складі (за винятком Ni_3H^- та Ni_4H^-), а для ВВІ з декількома атомами водню залежності більш значні.

Згідно результатам вимірювань впливу водню на виходи ПВІ не пов'язаних з воднем, $I_{\text{ВІ}}$ більшості атомарних та кластерних іонів металів підвищується, за винятком для іонів Ni^+ та Ni_2^+ . Також, порівнюючи зі змінами виходів інших ВІ, дуже значно зростає вихід іонів Ni_3^+ . Вплив водню на виходи НВІ металів також виявляється у збільшенні виходів для більшості таких ВІ, за винятком зниження виходу LaNi^- та відсутності змін для La^- . Виходи ПВІ та НВІ з киснем у складі не зазнають значних змін, у той час як для іонів з вуглецем у складі спостерігається тенденція до зменшення виходів при великих тисках водню.

Збіг кривих залежностей, що наведено на Рис. 3.37, при порівнянні подвійно-нормованих залежностей $I_{\text{ВВІ}}$ від парціального тиску водню, виміряних при зменшеній густині струму III, та аналогічних залежностей, виміряних при звичайній густині струму показує, що за умов проведення таких вимірювань $I_{\text{ВВІ}}$ здебільшого залежать від відношення парціального тиску водню до густини струму III.

Результати вимірювань впливу температури зразка на $I_{\text{ВВІ}}$ при підвищеному парціальному тиску водню наведено на Рис. 3.38 та Рис. 3.39. Аналіз отриманих залежностей $I_{\text{ВІ}}$ від температури для ПВІ показав, що зниження інтенсивностей для ВВІ є основним результатом підвищення температури. Однак температурні залежності доволі різняться для різних водневмісних ПВІ. При підвищенні температури від початкової до 400 К для ВВІ з лантаном та H^+ зниження інтенсивностей не дуже значне, тоді як для іонів Ni_2H^+ та Ni_3H^+ зниження досягає одного порядку.

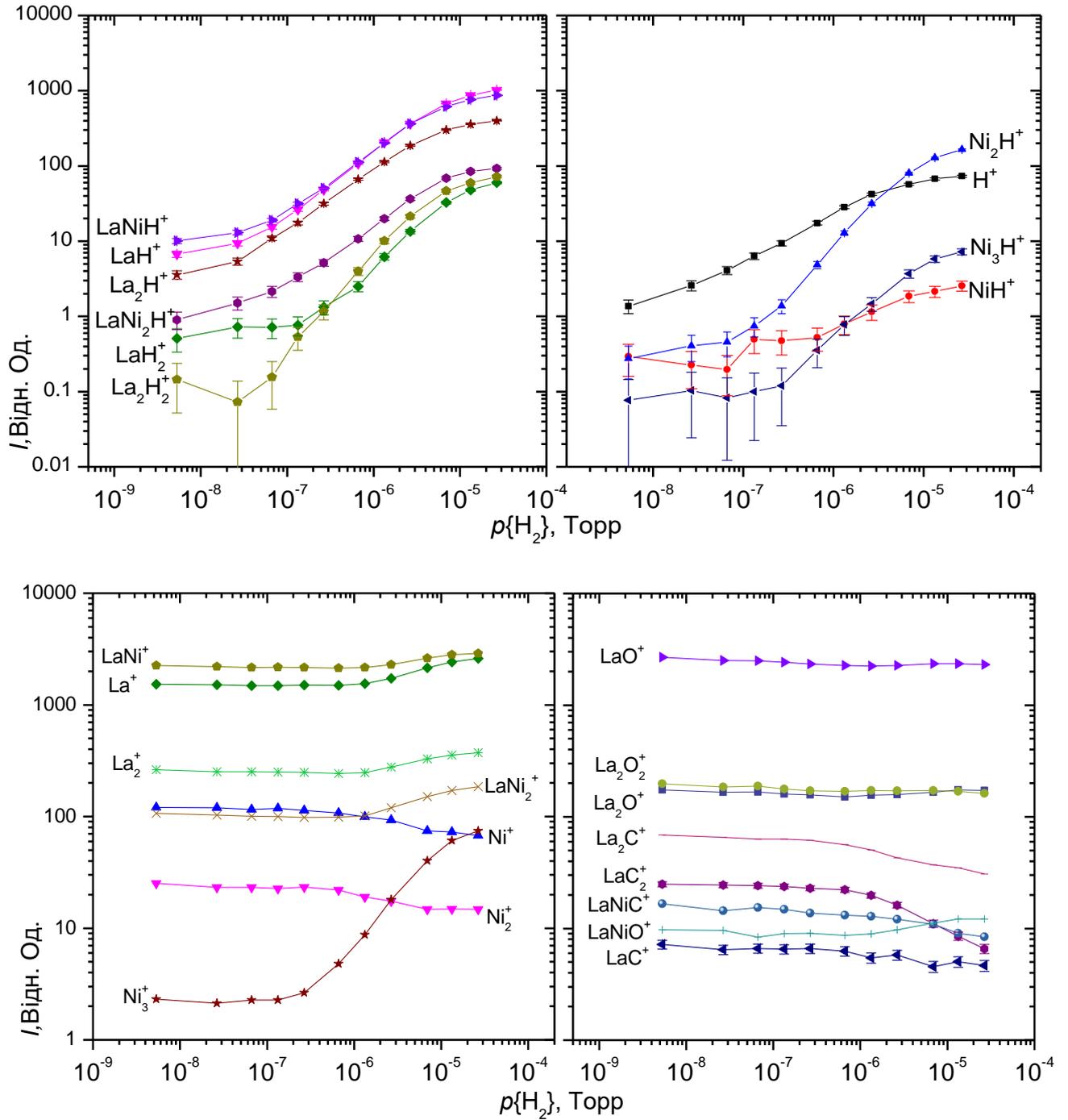


Рис. 3.35 Залежності інтенсивності емісії позитивних вторинних іонів розпилених з поверхні зразка сплаву $LaNi_5$ від парціального тиску водню у камері зразка, $T=310$ К, $j_p=j_{nom}$.

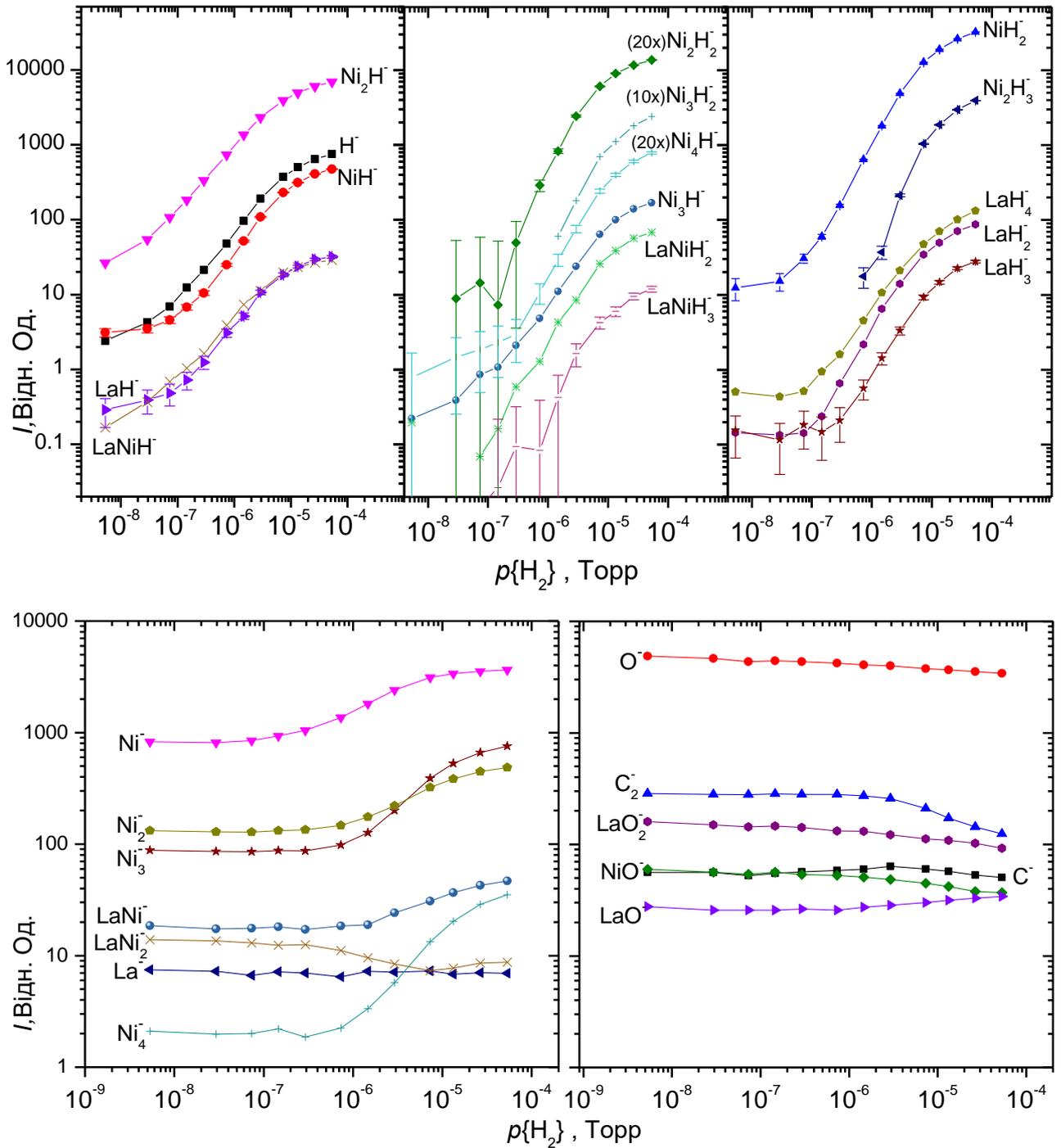


Рис. 3.36 Залежності інтенсивності емісії негативних вторинних іонів розпилених з поверхні зразка сплаву LaNi_5 від парціального тиску водню у камері зразка, $T=337$ К, $j_p=j_{\text{ном}}$.

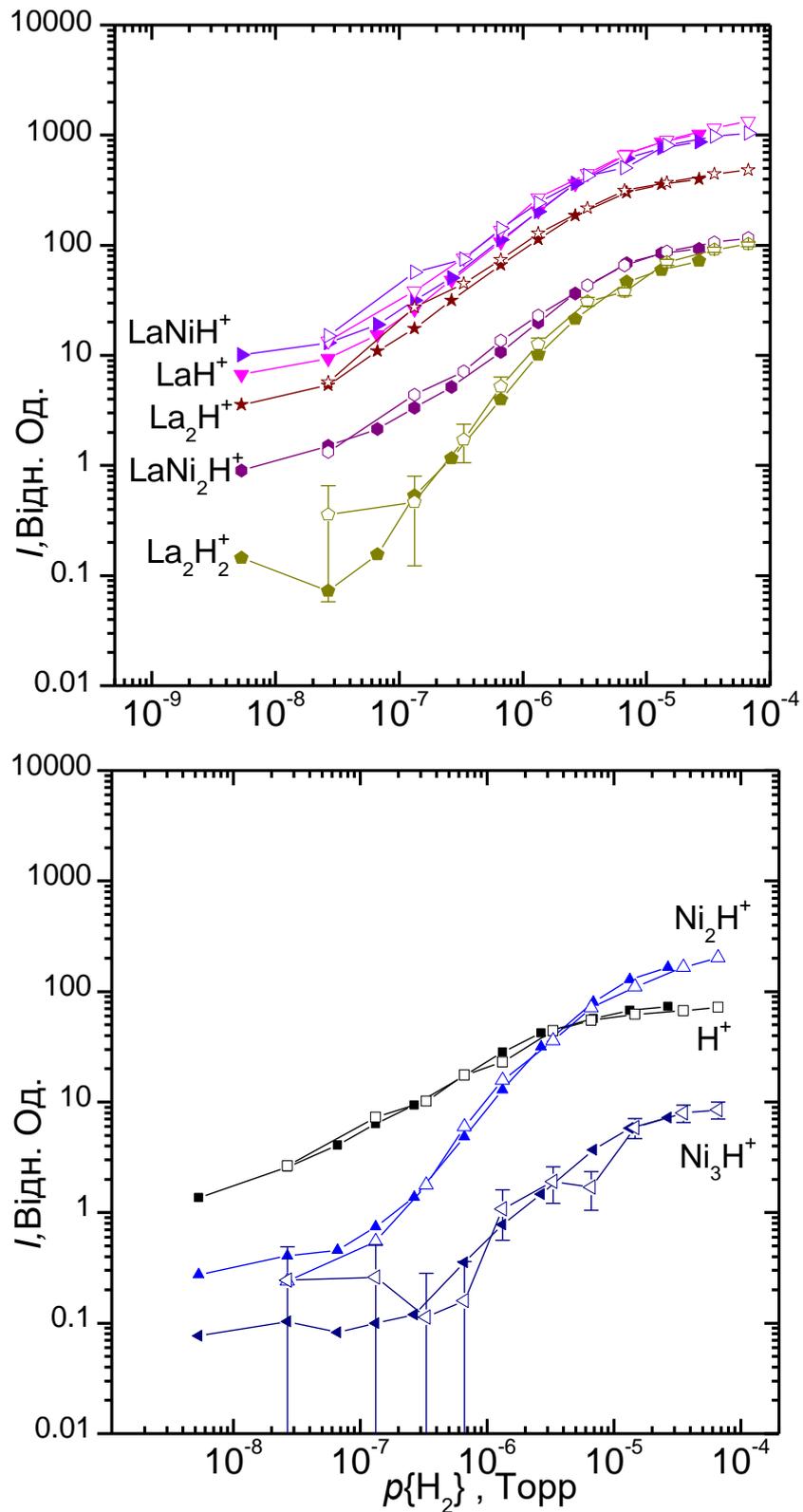


Рис. 3.37 Порівняння залежностей інтенсивності емісії вторинних іонів від парціального тиску водню в камері зразка $LaNi_5$ при різних значеннях густини струму первинних іонів: заповнені позначки - дані з Рис. 3.35 та дані з Рис. 3.36; порожні позначки - віднормовані дані (значення як абсцис, так і ординат помножено на 5), отримані при $j_p = 0,2 \times j_{ном}$, $T = 303$ К.

$I_{\text{ВВІ}}$ НВІ при температурах до 400 змінюються не значно, найбільші зміни при цьому спостерігаються для Ni_3H_2^- та Ni_2H_3^- . Подальше збільшення температури призводить до зменшення $I_{\text{ВВІ}}$, причому, як і у випадку залежностей від тиску водню, характерні величини змін інтенсивності приблизно однакові для більшості іонів з одним атомом водню у, що наведено ліворуч на Рис. 3.36, тоді як для іонів, що праворуч на Рис. 3.36, зміни інтенсивності більш істотні.

Однією з відмінностей впливу збільшення температури на склад поверхні сплаву LaNi_5 , від інших досліджених сплавів, є значна сегрегація вуглецю на поверхні при температурі вище 500 К. Сегрегація вуглецю на поверхні нікелю при нагріванні його в умовах високого вакууму є добре відомим явищем [219,331–333] а також спостерігалася нами при дослідженнях зразка нікелю, однак для сплаву LaNi_5 сегрегація виявляється при дещо нижчих температурах - починаючи з 500 К, тоді, як для зразка нікелю вона виявлялася починаючи з 700 К. Окрім можливого впливу наявності вуглецю на поверхні сплаву на характеристики взаємодії водню з поверхнею, деякі вуглецевмісні ВІ мають масові числа, що збігаються з масовими числами інших ВІ (зокрема водневмісних) і це заважає вимірюванням інтенсивності емісії таких іонів при підвищених температурах.

Побудова кореляційних діаграм для водневмісних ПВІ (Рис. 3.40) дозволила розподілити ці іони до декількох груп, спираючись на вплив температури на їх виходи. До першої групи відносяться іони LaNiH^+ , LaH^+ , LaH_2^+ , LaNi_2H^+ (Рис. 3.40а), до другої групи - La_2H^+ , La_2H_2^+ , H^+ (Рис. 3.40б) і до третьої групи - NiH^+ , Ni_2H^+ , Ni_3H^+ , а також іони Ni_3^+ (Рис. 3.40в). Кожній з груп ВІ можна співставити відповідні типи поверхні, ділянки яких складають поверхню зразка. Вони відрізняються властивостями їх взаємодії з воднем, що проявляється у кількісно різному впливу температури на концентрацію водню на ділянках поверхні кожного такого типу. Зміни виходів характерних ВІ для кожного типу поверхні відображають зміни концентрації водню на відповідних ділянках.

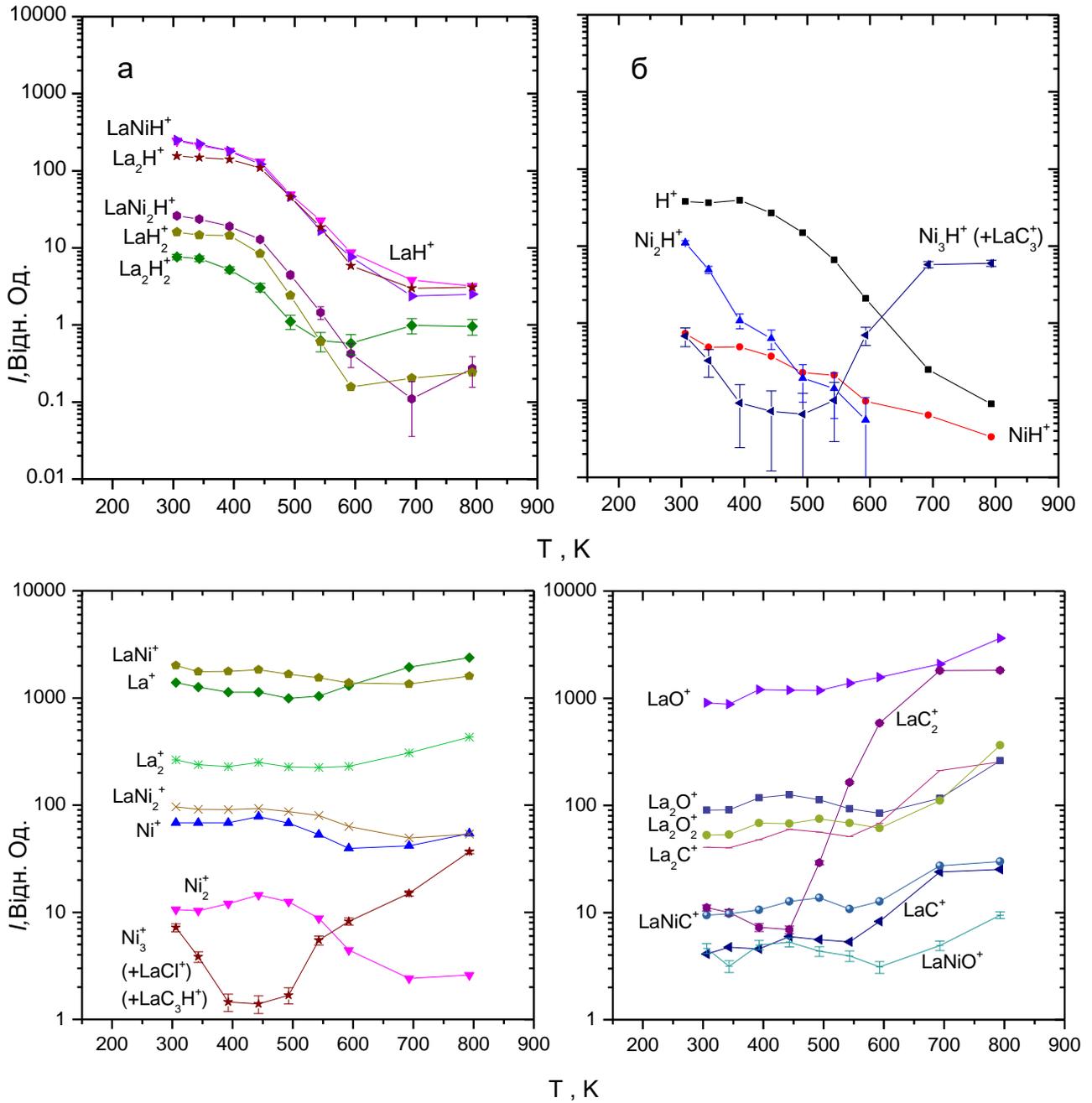


Рис. 3.38 Залежності інтенсивності емісії позитивних вторинних іонів від температури зразка при підвищеному парціальному тиску водню у камері зразка LaNi_5 : $p\{\text{H}_2\}=1.7 \times 10^{-6}$ Торр; $j_p=j_{\text{nom}}$

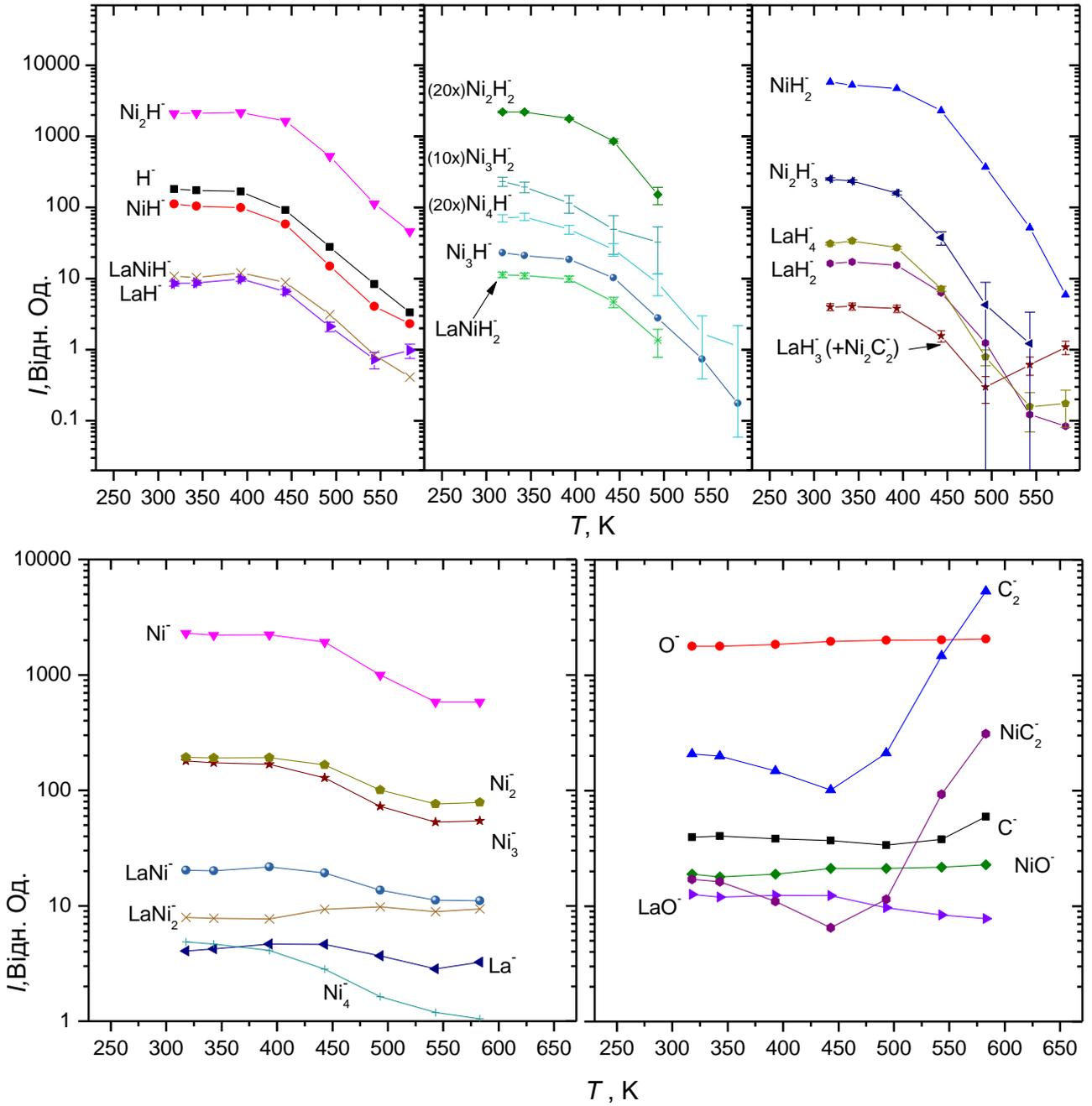


Рис. 3.39 Залежності інтенсивності емісії негативних вторинних іонів від температури зразка при підвищеному парціальному тиску водню в камері зразка LaNi_5 : $p\{\text{H}_2\}=3\times 10^{-6}$ Торр; $j_p=j_{\text{nom}}$

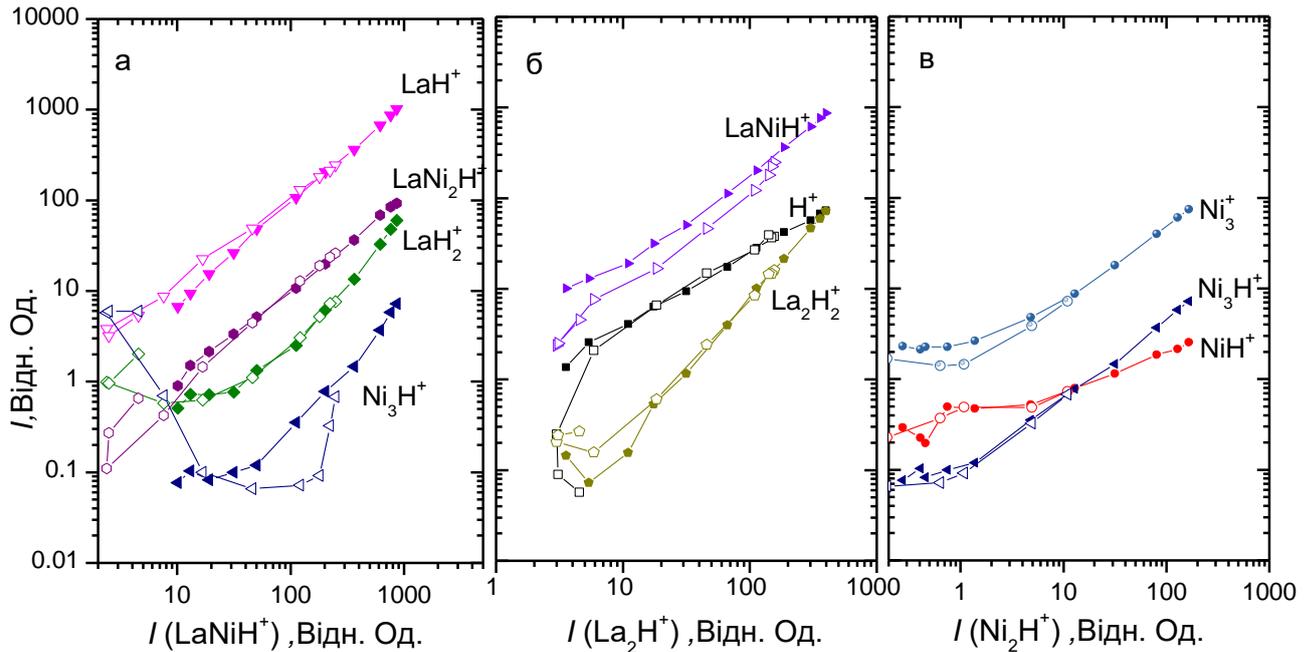


Рис. 3.40 Кореляції інтенсивності емісії позитивних вторинних іонів. Порожністі позначки – залежності від температури (дані на Рис. 3.38), суцільні позначки – залежності від тиску водню (дані на Рис. 3.35). Зразок LaNi_5 .

Окрім дослідження сплавів, за аналогічною методикою було проведено експерименти зі зразком нікелю. На Рис. 3.41 наведено залежності від температури для $I_{\text{ВІ}}$ з третьої групи для зразка LaNi_5 (Рис. 3.41а), а також залежності для цих же ВІ, отримані при дослідженнях зразка нікелю (Рис. 3.41б). Співвідношення між $I_{\text{ВІ}}$, як і залежності від температури, приблизно збігаються у діапазоні температур 300-400К за винятком іонів NiH^+ . Наявна різниця обумовлена присутністю (підкладкою) інших типів ВІ, що вносять складову у інтенсивності піків наведених на рисунку ВІ при дослідженні зразка LaNi_5 , зокрема підкладками іонів $^{59}\text{Co}^+$ або AlO_2^+ до інтенсивності $^{58}\text{NiH}^+$, а також LaCl^+ та LaC_3^+ до інтенсивності Ni_3^+ та Ni_3H^+ . Різниця у парціальному тиску водню (величина тиску була більшою при вимірюваннях з нікелем, ніж зі сплавом) теж обумовлює відмінності. Спираючись на зазначений збіг співвідношень інтенсивностей та впливу температури, ВІ третьої групи відповідають фазі моноелементного Ni , ділянки якої є у складі поверхні досліджуваного зразка сплаву LaNi_5 . Серед НВІ зразка LaNi_5 не виявляються ВІ, які можна було б віднести до третьої групи через домінування інтенсивностей

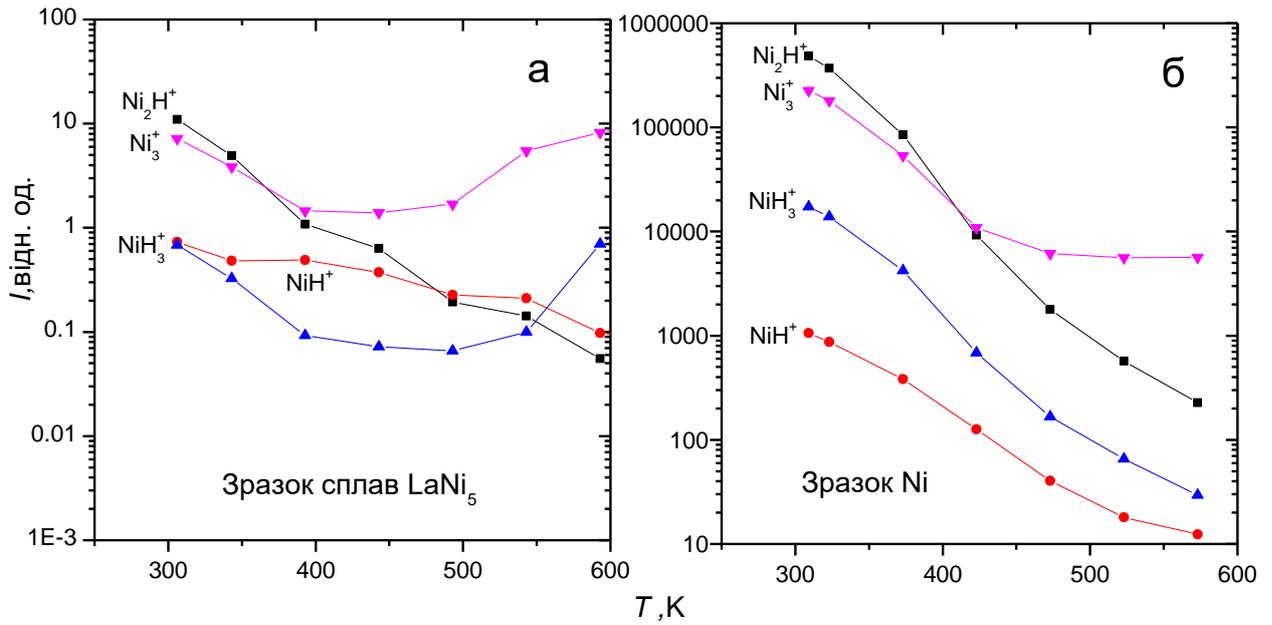


Рис. 3.41 Порівняння залежностей від температури інтенсивностей емісії іонів з нікелем при підвищеному парціальному тиску водню отриманих при дослідженні зразків сплаву LaNi_5 (а) та зразку нікелю (б).

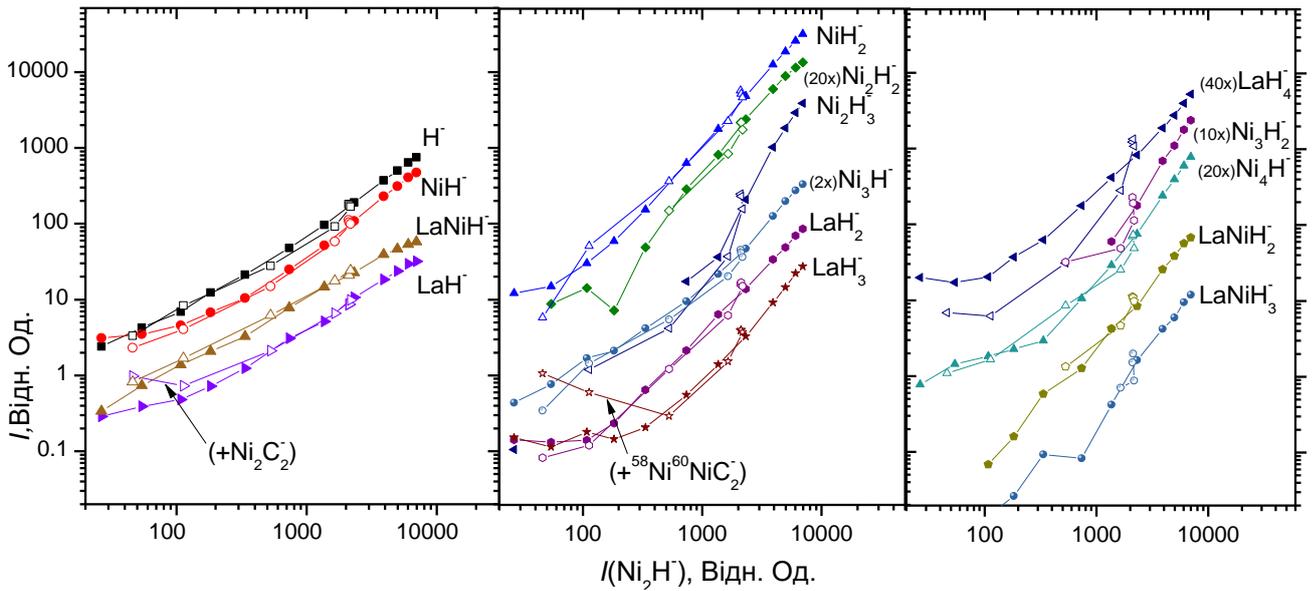


Рис. 3.42 Кореляції інтенсивності емісії негативних вторинних іонів. Порожністі позначки – залежності від температури (дані на Рис. 3.39), суцільні позначки – залежності від тиску водню (дані на Рис. 3.36). Зразок LaNi_5 .

ВІ $Ni_nH_k^-$ емітованих з основної фази сплаву, виходи яких значно підсилені наявністю атомів La у складі її поверхні. Не підсилені лантаном інтенсивності ВІ $Ni_nH_k^-$ з фази нікелю занадто малі для розрізнення їх внеску у спільних інтенсивностях $Ni_nH_k^-$ зі зразка сплаву.

Аналіз кореляційних діаграм, побудованих для НВІ, показав, що температура не має значного впливу на взаємозалежності між інтенсивностями НВІ, за винятком іонів LaH_4^- , для яких, при підвищенні температури вище 400 К, зменшення виходу є значнішим, ніж зменшення виходу пов'язане зі зменшенням парціального тиску водню, тоді як для усіх інших НВІ кореляції зберігаються.

Тобто, для водневмісних НВІ зміни величин інтенсивностей характеризують зміни концентрації водню на відповідних типах поверхні, для котрих характерними ВІ є іони другої та першої групи, незалежно від того, зміною якого саме із експериментальних параметрів (температури чи тиску) викликана зміна концентрації водню.

3.7. Загальні закономірності впливу наявності та кількості водню на поверхні досліджених сплавів на емісію вторинних іонів.

Основним результатом присутності водню на поверхні досліджених сплавів є присутність у мас спектрах як ВІ водню H^\pm , так і різноманіття інших водневмісних іонів, зокрема різних комплексних іонів типу $X_nY_mH_k^\pm$, де X, Y – компоненти досліджуваного сплаву. З підвищенням кількості водню на поверхні виходи ВВІ зростають, хоча функціональні залежності від концентрації загалом різні для різних ВВІ. Із отриманих результатів впливу тиску водню, температури та j_p визначено, що виходи ВВІ насамперед пов'язані з концентрацією водню на поверхні досліджуваного зразка, що дозволяє *in situ* аналізувати та характеризувати процеси, відповідальні за зміни концентрації.

У випадках, коли поверхня зразка є неомогенною – присутні ділянки різних фаз металів, що по різному взаємодіють з воднем (зокрема фаз α -(Zr-Ti) та $(Zr-Ti)V_2$ у складі $Zr_{65}V_{30}Ti_5$, або фази Ni та основної фази у складі зразка $LaNi_5$), зміни виходів характерних для них ВВІ відповідають змінам концентрації водню на ділянках поверхні відповідних фаз. Різниця у енергії активації температурно-

стимульованих процесів за участю водню для різних фаз, і, відповідно, різниця у впливі температури на концентрацію водню на ділянках поверхні, які відповідають різним фазам, є основним чинником, який дозволяє їх виявлення. Побудова та порівняння кореляцій між інтенсивностями ВВІ при різних тисках та температурах дають можливість виявлення характерних ВВІ для поверхонь різних фаз. Елементний склад ВВІ (тобто які атоми додатково до водню входять до складу характерних ВВІ) дозволяє робити висновки стосовно елементного складу цих фаз. Обмеженнями такого способу є: 1 - неможливість виявлення фаз, що не взаємодіють з воднем; 2 - фази, які не відрізняються якісно за компонентним складом (напр. Zr_2Fe , $ZrFe_2$ та Zr_3Fe), очікувано матимуть однакові характерні ВВІ, що не дозволить однозначно співставити їх поверхні тої чи іншої фази; 3 - в умовах, коли швидкість міграції водню між ділянками поверхні таких фаз значно перевищує швидкості інших температурно-стимульованих процесів, температура однаковим чином впливатиме на концентрацію на ділянках поверхні різних фаз, що не дозволить спостерігати різницю у впливі температури.

Із порівняння результатів, отриманих для сплавів, що мають у складі спільні метали, можна визначити як впливають зміни складу матриці на характеристики емісії ВВІ із елементами Fe, Ti, Zr, V - спільних компонентів у досліджених сплавах. У Таблиці 3.2 наведено I_{VI} негативних ВВІ, виміряні при найбільших досліджених тисках, які віднормовані на суму $I\{MeH_k^-\}$ по k. Співвідношення між $I\{Me_nH_k^-\}$ для різних k також в основному подібні для кожного металу при емісії з різних зразків. У Таблиці 3.3 наведено відношення I_{VI} позитивних іонів металів з воднем до I_{VI} відповідних іонів металів виміряні при найбільших досліджених тисках. Величини цих відношень майже однакові для ПВІ із Zr і Zr_2 для усіх досліджених сплавів. Для ВІ з іншими металами, величини відношень відрізняються до декількох разів між сплавами, причому, існує кореляція між величинами відношень для різних іонів, розпилених з різних сплавів, що пов'язано із різною величиною концентрації водню на поверхнях. Загалом для кожного металу типи ВВІ $Me_nH_k^\pm$ (спектри значень k) є однаковими незалежно

від складу зразка. Проте, незалежно від зразка, значно відрізняються спектри позитивних та негативних ВВІ: серед негативних ВВІ MeH_k^- спостерігаються іони з великим k , а аналогічні позитивні ВІ спостерігалися лише з $k=1$, за винятком LaH_2^+ та TaH_2^+ . Позитивні ВВІ з $k=2$ (макс. $k=3$) мають також містити два або більше атомів металу. Ці результати свідчать, що стабільність, зарядовий стан та внутрішні зв'язки у таких ВВІ є вирішальними для складу спектрів ВВІ, звісно, за умови наявності необхідних складових атомів на ділянках поверхні звідки відбувається їх розпилення.

Наявність ступеневих взаємозалежностей, різних нахилів залежностей на кореляційних діаграмах, а також змін нахилів взаємозалежностей при високих концентраціях, свідчать, що у загальному випадку виходи ВВІ нелінійно залежать від концентрації водню на поверхні. Однакові нахили залежностей на кореляційних діаграмах (лінійний взаємозв'язок) одночасно між багатьма ВВІ з одним атомом водню у складі (як позитивними так і негативними, включаючи ВІ H^\pm), дозволяє вважати, що їх виходи лінійно пов'язані з концентрацією, але лише при збільшенні її до певної величини, при перевищенні котрої спостерігаються відхилення ліній взаємозалежностей, що свідчить про прояви нелінійностей виходів цих ВІ при подальшому збільшенні концентрації.

Зазначений у описі результатів для сплаву TiFe висновок про те, що при малих концентраціях водню для співвідношень між інтенсивностями водневмісних НВІ показники ступеня першого ненульового доданка у апроксимаційних виразах відповідають кількості атомів водню у складі ВВІ, є застосовним і для багатьох інших ВВІ для усіх досліджених сплавів, оскільки збільшення нахилів залежності від концентрації зі збільшенням кількості атомів водню у складі іона спостерігалось для практично всіх ВВІ $Me_nH_k^\pm$ при невеликих концентраціях.

Пропорційність ступеня залежності виходів ВВІ від концентрації водню до кількості атомів водню (k) у складі ВВІ є ознакою випадкового характеру включення декількох атомів водню у склад таких ВІ.

Таблиця 3.2

Віднормовані (на суму по k) інтенсивності емісії однакових вторинних іонів MeH_k^- , виміряні при найбільшому дослідженому тиску водню для різних зразків.

ZrH_k⁻, k =	1	2	3	4	5
Zr ₂ Fe	0.05	0.23	0.44	0.09	0.18
Zr(V _{0.75} Fe _{0.25}) ₂	0.10	0.35	0.29	0.13	0.10
Zr ₆₅ V ₃₀ Ti ₅	0.07	0.40	0.40	0.05	0.07
Zr _{37.7} Ti _{4.7} Mn _{20.2} Fe _{37.4}	0.10	0.40	0.30	0.10	0.08
TiH_k⁻, k =	1	2	3	4	
TiFe	0.11	0.20	0.55	0.12	
Zr _{37.7} Ti _{4.7} Mn _{20.2} Fe _{37.4}	0.10	0.25	0.59	0.04	
Zr ₆₅ V ₃₀ Ti ₅	0.59*	0.40*	*	*	
FeH_k⁻, k =	1	2	3		
Zr ₂ Fe	0.26	0.11	0.62		
Zr(V _{0.75} Fe _{0.25}) ₂	0.31	0.17	0.51		
TiFe	0.20	0.12	0.66		
Zr _{37.7} Ti _{4.7} Mn _{20.2} Fe _{37.4}	**	**	**		
VH_k⁻, k =	1	2	3		
Zr(V _{0.75} Fe _{0.25}) ₂	0.35	0.14	0.50		
Zr ₆₅ V ₃₀ Ti ₅	0.46	0.17	0.37		
NiH_k⁻, k =	1	2			
LaNi ₅	0.015	0.98			
Ni	0.045	0.95			
Ni₂H_k⁻, k =	1	2	3		
LaNi ₅	0.60	0.06	0.34		
Ni	0.44	0.05	0.50		
Ni₃H_k⁻, k =	1	2			
LaNi ₅	0.39	0.60			
Ni	0.14	0.85			
*,** вимірювання ускладнене ізобарною інтерференцією з іонами **Mn(H _k) ⁻ , *V(H _k) ⁻					

Таблиця 3.3

Відношення інтенсивностей емісії позитивних вторинних іонів металів з воднем до інтенсивностей відповідних вторинних іонів металів $\{Me_nH_k^+\} / I\{Me_n^+\}$ при наближеній до насичення концентрації водню на поверхні сплавів

k=1, Me_n=	Zr	Ti	Fe	V	La	Ti₂	V₂	Zr₂	La₂
Zr ₂ Fe	0.50		0.12			1.27		1.15	
Zr(V _{0.75} Fe _{0.25}) ₂	0.53		0.11	0.09			1.13	1.20	
Zr ₆₅ V ₃₀ Ti ₅	0.53	0.22		0.07			0.81	1.11	
Zr _{37.7} Ti _{4.7} Mn _{20.2} Fe _{37.4}	0.54	0.27	0.08					1.25	
TiFe		0.47	0.20						
LaNi ₅					0.39				1.08
k=2, Me_n=					La	Ti₂	V₂	Zr₂	La₂
Zr ₂ Fe								0.23	
Zr(V _{0.75} Fe _{0.25}) ₂							0.04	0.26	
Zr ₆₅ V ₃₀ Ti ₅							<0.05	0.17	
Zr _{37.7} Ti _{4.7} Mn _{20.2} Fe _{37.4}								0.26	
TiFe						0.29			
LaNi ₅					0.023				0.19
k=3, Me_n=						Ti₂			
TiFe						0.04			

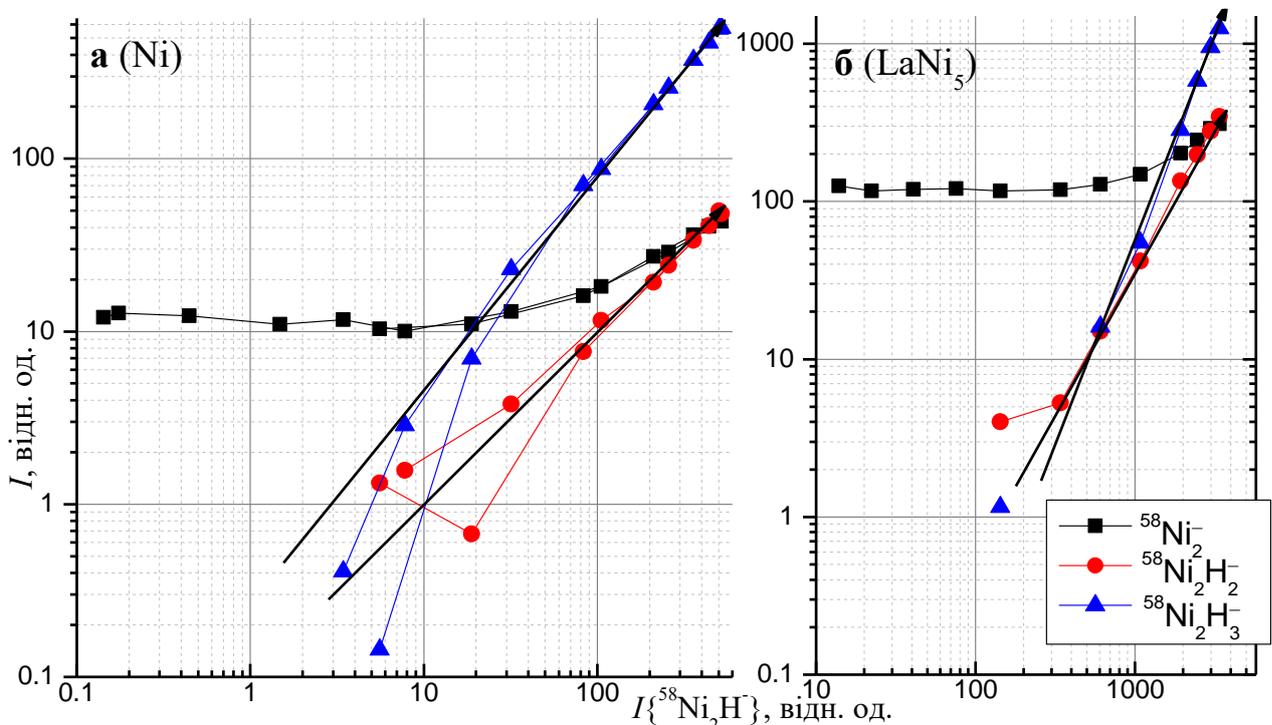


Рис. 3.43 Кореляції інтенсивностей емісії вторинних іонів $^{58}\text{Ni}_2\text{H}_n^-$: **а** - зі зразка нікелю, **б** - зі зразка сплаву LaNi_5 . Використані дані вимірювань залежностей інтенсивностей емісії від парціального тиску водню (для LaNi_5 та нікелю) та від температури (для нікелю).

Випадкове потрапляння атомів X до складу ВІ та ступенева залежність $Y\{MeX_k\} \sim c\{X\}^k$ виходів від концентрації X для емісії поліатомних вторинних частинок передбачається моделлю атомно комбінаційної емісії [334], а також моделлю випадкового сусідства атомів X з атомами металу на поверхні [180], та наступної прямої емісії поліатомних фрагментів поверхні при невеликій концентрації X .

Фактична відповідність емісії ВІ тій чи іншій базовій моделі має значні наслідки для аналізу поверхні, що спирається на поліатомні ВІ. Відповідність комбінаційній моделі означатиме обмеження можливості прямого співставлення атомного складу ВІ до хімічних зв'язків та структур, утворених атомами у складі поверхні. З іншого боку, це може надати можливості для кількісного вимірювання концентрації елементів (M), аналогічно до способу запропонованому у роботах [251,335–337], де використовуються відношення виходів ВІ $Y\{MCs^+\}/Y\{Cs^+\}$ та $Y\{MCs_2^+\}/Y\{Cs_2^+\}$, що не зазнають матричних ефектів оскільки формуються за комбінаційним механізмом (згідно висновків авторів цих робіт). У випадку водню на поверхні металу Me , матрично-незалежною мірою концентрації водню могло б слугувати відношення виходів $Y\{Me_nH_{k+1}\} / Y\{Me_nH_k\}$.

Відповідно до комбінаційної моделі, вихід кластерів, що об'єднують $k+1$ атомів, загалом очікується нижчим, ніж вихід кластерів, що включають k -атомів, через зменшення шансів випадкового об'єднання зростаючої кількості атомів. У отриманих експериментальних результатах для негативних ВВІ цього практично не спостерігається, оскільки при великих концентраціях водню виходи MeH_{k+1}^- вищі, ніж виходи MeH_k^- , для багатьох таких типів іонів (Таблиця 3.2). Тут слід зауважити, що окрім імовірності складання поліатомного іона, величини виходів таких іонів залежать також від міцності зав'язків між атомами у складному іоні [183,338,339], а також від величини спорідненості до електрона. Наприклад, значно більша величина спорідненості для NiH_2^- (1.934 eV), ніж для NiH^- (0.481 eV) [340] обумовлює більшу імовірність іонізації для NiH_2^- , ніж NiH^- . Нажаль дані щодо спорідненості та стабільності невідомі для інших водневмісних НВІ.

Крім цього, для негативних ВВІ характерні зміни початкових функціональних співвідношень виходів при великих концентраціях водню. Взаємозалежності виходів багатьох ВВІ при великих концентраціях стають подібними (перестають відповідати ступеневим співвідношенням), що також не передбачається базовою комбінаційною моделлю. Іще одним спостереженням є наявність матричних ефектів – залежності виходів ВІ MeH_k^- від концентрації водню та співвідношення виходів дещо відрізняються для різних зразків для однакових іонів металів (приклад для $Ni_2H_k^-$ на Рис. 3.43), що також не відповідає базовій комбінаційній моделі з випадковим комбінуванням.

Навіть якщо характеристики емісії негативних ВВІ не відповідають комбінаційній моделі, вони також не можуть у повній мірі відповідати моделі прямої фрагментації поверхневої структури (прямої емісії). Підставою для цього є присутність у мас спектрах досліджених зразків таких ВІ, як ZrH_5^- , LaH_4^- , а також іонів TaH_6^- , що були виявлені при проведенні ВІМС-досліджень взаємодії водню з поверхнею зразка танталу (Рис. 3.44). Ці ВВІ включають на один атом водню більше, ніж максимальний ступінь окислення для Zr, La та Ta, відповідно, +4, +3 та +5. Аналогічні ВІ LaH_4^- , LaD_4^- , SmD_4^- також були раніше виявлені в роботі [242], а ВІ ZrD_5^- - в роботі [341]. Всі вони були виявлені при бомбардуванні зразків первинними іонами Ar^+ з енергією 5 кеВ. Згідно роботи [342], присутність «зайвого» електрона у комплексі атома металу з атомами водню може обумовлювати стабільність таких аніонних комплексів.

Відповідно до моделі прямої емісії, наявність таких «пересичених воднем» іонів у спектрі має відповідати наявності у складі поверхні певних структур (або молекул [343–345]) металів з воднем, у яких усі електрони атомів металів, що зазвичай приймають участь у формуванні хімічних зв'язків із іншими атомами, задіяні у зв'язках з атомами водню. Проте, ні дані про адсорбцію-взаємодію водню на поверхнях металів [282,283,285,346], ні отримані у даному дослідженні експериментальні дані не надають підстав вважати, що такі структури або молекули формуються на поверхні у результаті взаємодії з воднем. Дослідження впливу експериментальних параметрів (температури, тиску водню, j_p) практично

не надали (можливим винятком є ВІ LaH_4^- , для яких порушувалася кореляція з іншими ВВІ при збільшенні температури на Рис. 3.42) результатів, що б свідчили про специфічні та індивідуальні кінетичні або термодинамічні параметри формування чи розкладання певних батьківських структур на поверхні, що могли б відповідати виявленим «насиченим/пересиченим» воднем ВВІ. Зміни виходів цих ВВІ зазвичай корелювали зі змінами виходів ВВІ з меншим числом атомів водню незалежно від експериментальних параметрів, що дозволяє прямо пов'язати величини їх виходів лише з концентрацією хемосорбованого водню на поверхні і вважати, що вони формуються при розпиленні з поверхні лише з хемосорбованим воднем та без наявних певних особливих структур чи молекул водню з металами у складі поверхні.

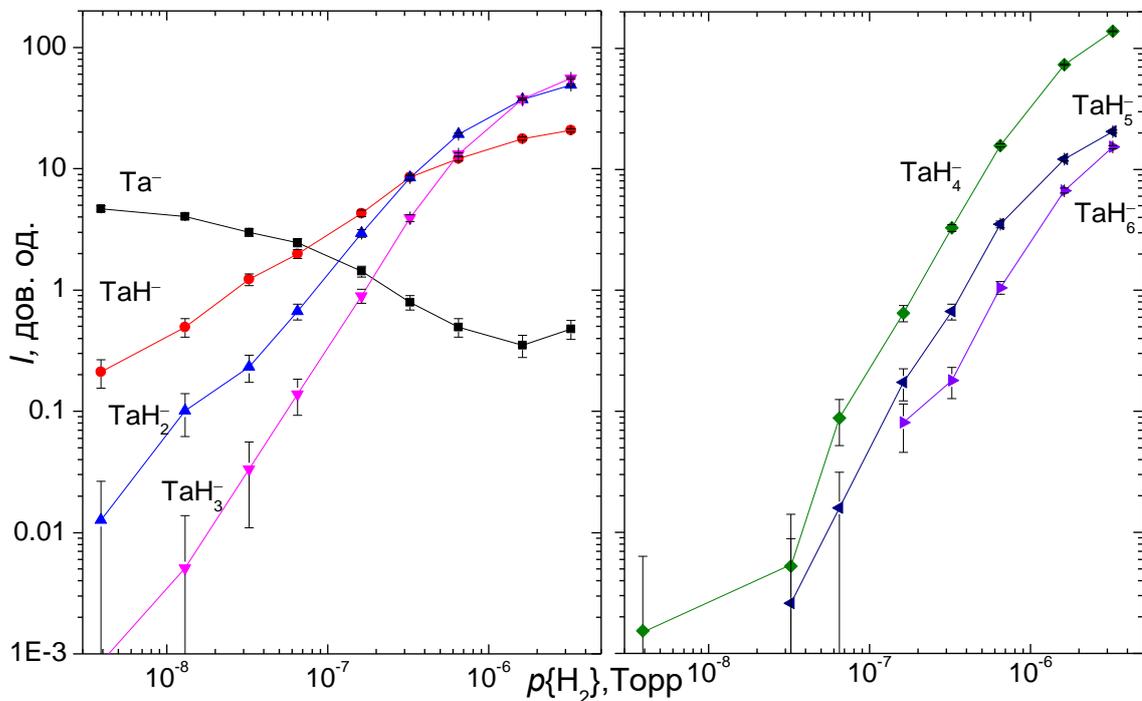


Рис. 3.44 Залежності інтенсивності емісії негативних вторинних іонів, розпиленних з поверхні зразка танталу, від парціального тиску водню у камері зразка, $T \sim 300$ К, $j_p = j_{\text{ном}}$.

Таким чином при формуванні «пересичених» воднем негативних ВВІ при іонному бомбардуванні, атоми металу, що формують комплексний іон на етапі розпилення, окрім того, що мають розривати зв'язки із судніми атомами металів, ще мають утворювати додаткові зв'язки з атомами водню, перш ніж остаточно відділитися від поверхні – тобто має місце наявність комбінаційних процесів

подібно до атомно-комбінаційного механізму формування поліатомних ВІ. Відповідно, у даному випадку зв'язки та співвідношення кількостей атомів у вторинних іонах не повністю відповідають батьківським структурам (або їх фрагментам) на поверхні, що треба враховувати при аналізі складу сполук та зв'язків між атомами на поверхні спираючись на спектри ВВІ. Поясненням існування таких ВІ що формуються за участі комбінаційних процесів може бути їх розпилення на пізніх стадіях розвитку каскадів зіткнень, в умовах коли достатньо багато поверхневих та приповерхневих атомів набуває руху з величинами кінетичної енергії, порівняної до величини міжатомних зв'язків, що створює умови для перебудови/рекомбінації міжатомних зв'язків та структур. Розпиленню саме у таких умовах зіставляється емісія багатоатомних (три або більше атомів) металевих кластерів [136].

Для позитивних водневмісних іонів, на відміну від негативних, виходи іонів $(Me_nH_{k+1})^+$ значно менші, ніж виходи $(Me_nH_k)^+$ (див. Таблиця 3.3) у всьому дослідженому діапазоні концентрації і за цим критерієм результати для водневмісних ПВІ не протирічать комбінаційній моделі. З іншого боку, формування $Me_nH_k^+$ може бути інтерпретовано як пряма фрагментація водневмісних поверхневих структур, тоді як за зменшення виходів іонів зі збільшенням числа атомів водню у складі іона може бути відповідальне зменшення стабільності [347,348] таких комплексних іонів.

Таким чином, визначені експериментально закономірності емісії негативних ВВІ не відповідають повністю ні комбінаційній моделі ні моделі прямої емісії формування поліатомних ВІ, тоді як закономірності емісії позитивних ВВІ не виключають узгодження одночасно з обома цими базовим моделями. Тому для встановлення механізмів емісії поліатомних ВВІ потрібні подальші дослідження.

Дослідження адсорбції водню на поверхнях перехідних металів показали, що упорядковане розподілення водню на поверхнях (формування двовимірних поверхневих фаз) можливе лише при температурах нижче 300 К для досліджених металів [282,346], а при більш високих температурах розподілення випадкове. Беручи це до уваги, а також враховуючи відомості та уявлення про

формування поліатомних частинок (кластерів) при розпиленні, наведені у розділі 1.1.5, (зокрема щодо обмежень комбінаційного формування), ступеневі або близькі до них залежності виходів від концентрації, виявлені для ВВІ $Me_nH_k^\pm$ з різними k , відповідають випадковому, або близькому до випадкового розподіленню (сусідству з атомами металів) атомів водню по хемосорбційним місцям на поверхні досліджених сплавів.

3.8. Висновки до розділу 3

У розглянутих у цьому розділі матеріалах досліджень визначено, що при бомбардуванні поверхні сплавів прискореними іонами Ar^+ , присутність хемосорбованого водню на поверхні сплавів призводить до емісії водневмісних вторинних іонів, узагальнений склад яких $X_nY_mH_k^\pm$ де X, Y – атоми металів-компонентів сплаву, а їх виходи пов'язані з концентрацією водню на поверхні. Показано, що тиск водню, температура зразка та густина струму пучка первинних іонів зазвичай не впливають на зв'язок виходів водневмісних вторинних іонів з концентрацією. Це надає можливість *in situ* досліджувати і характеризувати процеси взаємодії сплавів з воднем, використовуючи емісію таких іонів для контролю концентрації водню на поверхні.

Показано, що із порівняння впливу на інтенсивності емісії водневмісних вторинних іонів декількох різних експериментальних параметрів, зокрема температури зразка та парціального тиску водню, у складі поверхні зразка можна виявляти наявність ділянок поверхні різних металевих фаз, присутніх у складі зразка, які відрізняються характеристиками їх взаємодії з воднем та наборами характерних для них вторинних іонів. Склад характерних вторинних іонів надає інформацію про елементний склад таких фаз. Це розширює аналітичні можливості методу ВІМС щодо аналізу гетерогенних поверхонь без отримання іонних зображень.

Встановлено, що виходи водневмісних вторинних іонів типів $Me_mH_k^\pm$ в загальному випадку нелінійно залежать від концентрації хемосорбованого водню на поверхні. Виявлено тенденцію збільшення ступеню залежності виходів від концентрації зі збільшенням k , яка свідчить про випадкове або близьке до

випадкового розподілення атомів водню по хемосорбційним місцям на поверхні сплавів. Визначено, що лінійна залежність від концентрації притаманна лише виходам вторинних іонів з $k=1$ при концентраціях водню на поверхні набагато менше від насичення. Встановлено, що при емісії іонів $Me_mH_k^\pm$ із різних зразків, які мають метал-компонент Me , можливі k таких іонів однакові і співвідношення їх виходів подібні, однак характеристики залежностей їх виходів від концентрації загалом відрізняються залежно від зразка. Отримані спектри та характеристики виходів негативних іонів MeH_k^- протирічать обом базовим моделям формування поліатомних вторинних іонів: комбінаційній моделі та моделі прямої емісії, тоді як спектри та характеристики виходів позитивних іонів $Me_mH_k^+$ узгоджуються з передбаченнями обох моделей.

Виявлені особливості та характеристики емісії ВІ слід враховувати при ВІМС-аналізі водню у складі сплавів та металів, зокрема у складі їх поверхні, а також при співставленні спектрів вторинних іонів із можливими структурами та зв'язками між атомами у складі досліджуваної поверхні.

Результати наведені у цьому розділі дисертації опубліковані у роботах [1,2,6–8,10,11,16,19].

РОЗДІЛ 4

АНАЛІЗ ПРОЦЕСІВ ВЗАЄМОДІЇ ВОДНЮ ЗІ СПЛАВАМИ

4.1. Аналітична модель впливу процесів взаємодії водню з поверхнею та іонного бомбардування на покриття поверхні воднем в умовах ВІМС аналізу

Оскільки для більшості досліджених зразків сплавів було з'ясовано, що зміни $I_{\text{ВВІ}}$ відповідають змінам концентрації водню на поверхні, то для детального розуміння зв'язку концентрації водню на поверхні із дією та специфікою процесів, що відбуваються на поверхні досліджуваних зразків за наявних експериментальних умов, було розроблено аналітичну модель, яка дозволяє описати вплив низки процесів, що можуть відбуватися у діапазоні наявних експериментальних умов, на концентрацію водню на поверхні. Основою моделі є рівняння, яке пов'язує зміни концентрації з часом під дією низки процесів.

$$\frac{d\theta}{dt} = 2aF(1-\theta)^2 - 2b\theta^2 - D\theta - s_1j_p\theta - 2s_2j_p\theta^2 + s_0j_p\theta_0, \quad (4.1)$$

де $\theta = c_{\text{H}}/c_{\text{Hmax}}$ – величина покриття поверхні хемосорбованими атомами водню, визначеного як відношення величини концентрації водню c_{H} до деякої максимально можливої її величини c_{Hmax} .

Перший доданок відповідає збільшенню покриття за рахунок дисоціативної адсорбції молекул водню. Він враховує зниження коефіцієнта прилипання при збільшенні покриття, відповідно до моделі Ленгмюра для дисоціативної адсорбції двоатомних молекул. a – імовірність прилипання. F – потік молекул водню на величину площі ділянки поверхні, яку займає один хемосорбований атом водню. Він виражається через:

$$F = p \times (n_{\text{at}})^{-1} \times (2\pi m_{\text{H}_2} k_{\text{B}} T_{\text{H}_2})^{-0.5}, \quad (4.2)$$

де p – парціальний тиск водню у камері зі зразком, n_{at} (еквівалентна c_{Hmax}) – густина розташувань хемосорбованих атомів водню (для оцінок часто вважається, що на один атом металу поверхневого шару може приходиться

якнайбільше один хемосорбований атом водню, адже експериментально визначені співвідношення для металів типово складають від 0,5 до 2 [284]), m_{H_2} – маса молекули водню, T_{H_2} – температура водню у газовій фазі в камері зразка. Другий доданок рівняння відповідає за видалення водню з поверхні за рахунок рекомбінаційної десорбції водню, відповідно b – швидкість температурно-стимульованої рекомбінаційної десорбції, яка у найпростішому представленні може бути записана за аналогією до рівняння Поляні-Вігнера (що широко використовується при аналізі методом температурно програмованої десорбції) як:

$$b = \frac{b_0}{2} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \quad (4.3)$$

де $b_0/2$ – предекспоненційний множник, E_a – енергія активації десорбції, T – температура зразка.

Доданок $-D\theta$ описує дифузію (абсорбцію) водню з поверхні у об'єм зразка, де відповідно D – частота поглинання атомів водню з поверхні у об'єм.

Наступні два доданки описують видалення водню з поверхні у результаті бомбардування поверхні первинними іонами. Автори роботи [349] привели теоретичну аргументацію щодо неефективності класичного механізму каскадного розпилення для хемосорбованих атомів водню на поверхні металів, оскільки через велику різницю у масі між атомами водню та атомами металу, величина кінетичної енергії, яка передається атому водню, частина якої має бути витрачена на подолання зв'язку атома водню з поверхнею, є недостатньою для подолання цього зв'язку та розпилення атомів водню при типових величинах кінетичної енергії атомів металу у каскаді. Тим не менш, результати експериментів з визначення швидкостей розпилення хемосорбованих атомів з поверхні бомбардуванням III при малих величинах покриття показали, що швидкість розпилення водню є навіть дещо більшою за швидкість розпилення кисню (маса атомів якого лише у рази, а не у десятки разів менша за масу атомів металу), і за порядком величини не відрізняється від швидкості розпилення

атомів металу. Поясненням досить високої ефективності розпилення водню є механізм розпилення водню у формі молекул, утворених з атомами металів, які розпилюються з поверхні, як це пропонується при розпиленні систем кисень-метал [108]. Оскільки у цьому разі атоми водню не потребують передачі їм необхідної для відриву від поверхні кінетичної енергії, а мають лише змінити зв'язок з поверхнею на зв'язок з атомом металу, який покидає поверхню при розпиленні. Літературні дані свідчать [283], що величини енергії зв'язку є порівняними для атому водню на поверхні металу та у молекулі з атомом металу. Підтвердженням існування такого механізму є наявність молекул водню з металами та напівпровідниками у мас спектрах нейтральних розпиленних частинок з поверхонь з присутністю водню [247,350], а також наявність ВВІ у мас спектрах ВІ. Ще одним механізмом видалення водню з поверхні може бути рекомбінаційна (асоціативна) десорбція у формі H_2 , стимульована бомбардуванням пучком ПІ. Наявність рекомбінаційного розпилення/десорбції була встановлена для хемосорбованого азоту на поверхні вольфраму [228]. Енергія для рекомбінаційної десорбції водню є меншою, ніж для прямого розпилення і може надаватися на пізніх етапах розвитку каскадів зіткнень згенерованих бомбардуванням ПІ (на цих етапах рух атомів мішені вже не можна описати моделлю лінійних каскадів і мають бути застосовані колективні моделі). Результати моделювання методами молекулярної динаміки свідчать, що ефективна температура приповерхневої області, збудженої влучанням первинного іона, може сягати тисяч К [351,352]. Відповідно до зазначеного, у рівнянні (4.1) доданок $s_1 j_p \theta$ визначає швидкість фізичного розпилення адсорбованих атомів, $2s_2 j_p \theta^2$ – швидкість іонно стимульованої рекомбінаційної десорбції, де j_p – щільність стуму ПІ, s_1 та s_2 відповідні коефіцієнти цих процесів. Dodanok $s_0 j_p \theta_0$ відповідає за присутність водню на поверхні через потрапляння його на поверхню з об'єму унаслідок розпилення зразка. θ_0 – еквівалентна величина покриття, що припадає на один моношар у об'ємі зразка, коли $s_0 j_p$ частота розпилення одного моношару атомів зразка.

В умовах стаціонарної динамічної рівноваги, тобто постійної величини концентрації водню на поверхні, сума всіх складових у (4.1) дорівнює нулю. Розглядаючи усі константи швидкостей процесів як незалежні від часу і

покриття, вираз (4.1) відносно θ є квадратним рівнянням. Для нього отримано стаціонарний розв'язок для рівноважної величини покриття в залежності від величин, які входять до (4.1):

$$\theta = \frac{D + 4aF + s_1 j_p - \sqrt{(D + 4aF + s_1 j_p)^2 + 8(b - aF + s_2 j_p)(2aF + s_0 j_p \theta_0)}}{4(-b + aF - s_2 j_p)} \quad (4.4)$$

За умов відсутності процесів дифузії у об'єм ($D=0$), та відсутності температурно стимульованої десорбції ($b=0$), вираз (4.4) можна переписати у вигляді:

$$\theta = \frac{4a \frac{F}{j_p} + s_1 - \sqrt{8a \frac{F}{j_p} (s_1 + 2s_2 - s_0 \theta_0) + s_1^2 + 8s_2 s_0 \theta_0}}{4a \frac{F}{j_p} - 4s_2}, \quad (4.5)$$

у якому щільність струму Π та парціальний тиск водню присутні тільки у формі відношення F/j_p . Тобто при x -кратній зміні густини струму, одночасно з x -кратною зміною парціального тиску водню, величина покриття залишається незмінною. Такий результат був неодноразово отриманий для досліджених у даній роботі зразків при невисоких температурах (Рис. 3.3, 3.11, 3.32, 3.37).

Приклади залежностей покриття від парціального тиску водню, розрахованих за допомогою (4.4) та (4.2), наведено на рисунках. Рис. 4.1 ілюструє залежності покриття від тиску для трьох значень фонові концентрації водню на поверхні. З Рис. 4.1 видно, що для того щоб залишкова концентрація істотно не впливала на залежність концентрації від тиску, вона має бути щонайменше на порядок меншою за величину концентрації, обумовлену адсорбцією водню. На Рис. 4.2 проілюстровано вплив величини швидкості видалення водню за рахунок механізму іонно стимульованої рекомбінаційної десорбції на залежності покриття від парціального тиску водню. Вплив іонно стимульованої десорбції виражається у зменшенні швидкості зростання концентрації (зменшенні нахилу кривих залежностей) у області високих концентрацій. На Рис. 4.3 проілюстровано вплив наявності та швидкості дифузії водню з поверхні до об'єму зразка. Основним ефектом наявності дифузії є

зменшення концентрації при тому ж значенні парціального тиску. Зі збільшенням швидкості дифузії криві залежностей зміщуються у бік зростання тиску, оскільки для досягнення певної величини концентрації, частина водню, що видаляється з поверхні за рахунок дифузії, має бути скомпенсована збільшенням кількості водню, що адсорбується. Вплив швидкості температурно стимульованої десорбції проілюстровано на Рис. 4.4. При невеликих величинах швидкості десорбції, порівняно зі швидкістю видалення водню іонним бомбардуванням, вплив не відрізняється від впливу іонно стимульованої десорбції, адже механізм видалення водню є подібним у цих процесах. Однак, величини швидкості десорбції при високих температурах можуть бути дуже великими, порівняно зі швидкістю розпилення (крива для $b=1000$), і у такому разі, залежність концентрації від тиску у діапазоні невеликих концентрацій стає пропорційною квадратному кореню від величини парціального тиску, згідно закону Сівертса, замість лінійної залежності від тиску. Ця особливість може використовуватись для ідентифікації процесу рекомбінаційної десорбції.

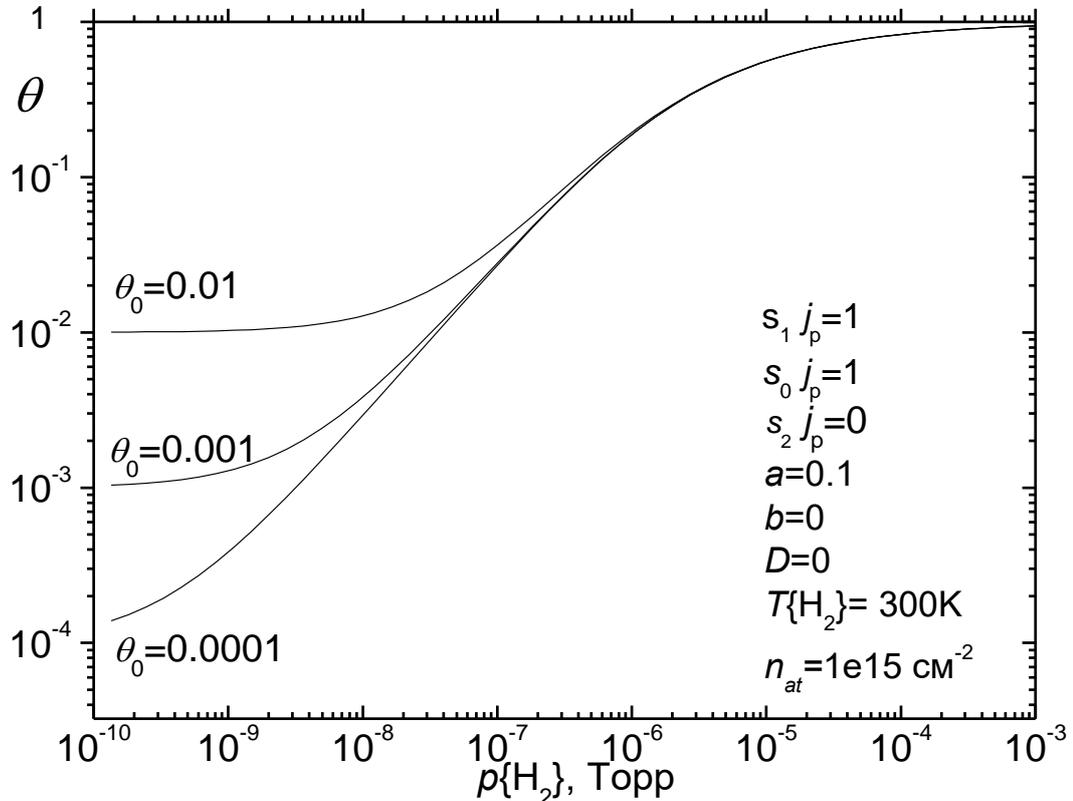


Рис. 4.1 Розраховані залежності покриття від тиску H_2 за формулою (4.4) для декількох значень залишкової концентрації водню.

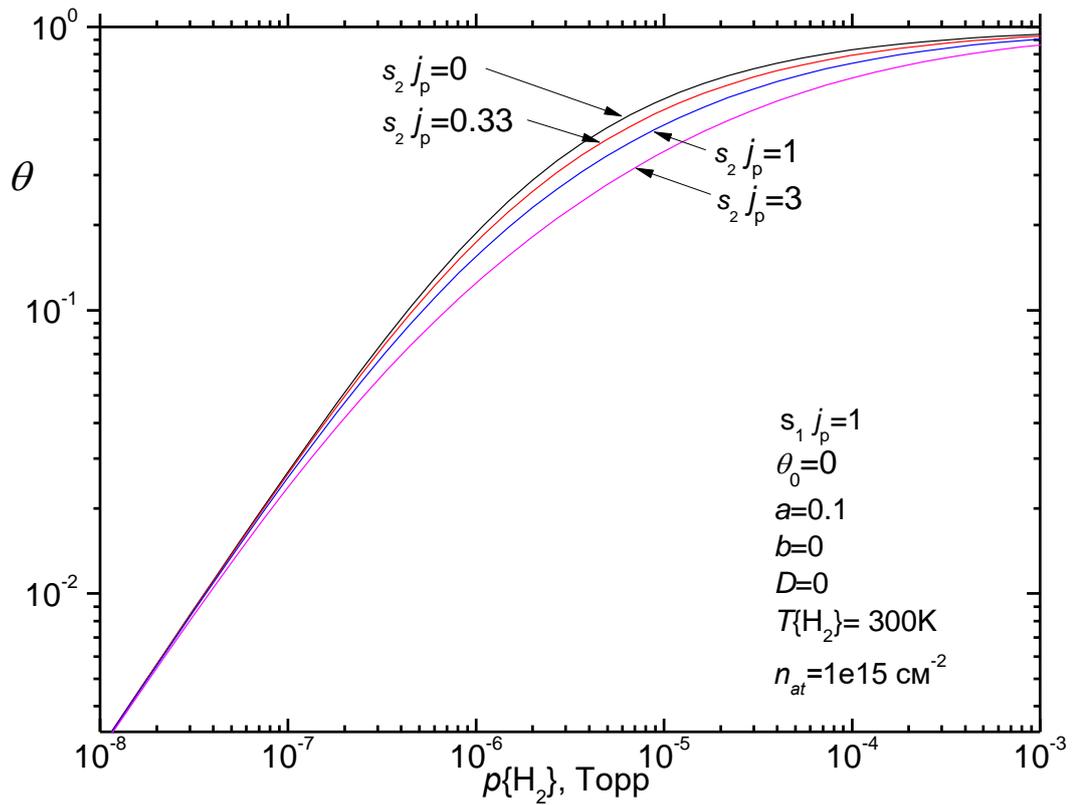


Рис. 4.2 Розраховані залежності покриття від тиску H_2 за формулою (4.4) для декількох значень швидкості іонно стимульованої десорбції.

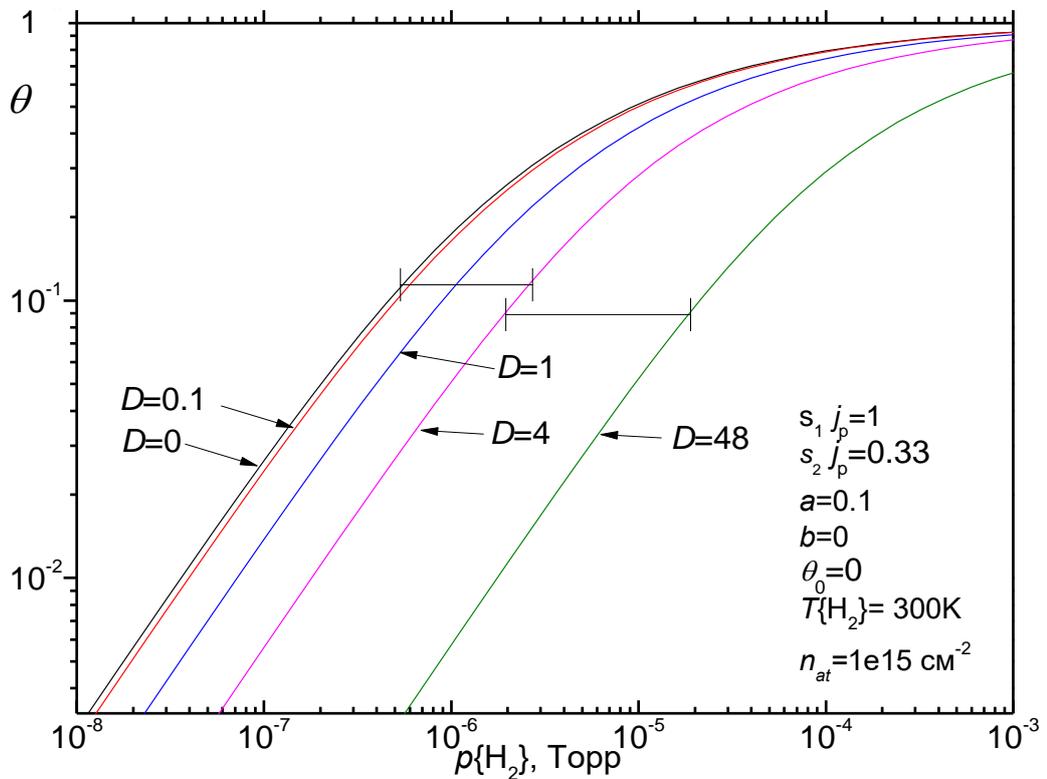


Рис. 4.3 Розраховані залежності покриття від тиску H_2 за формулою (4.4) для декількох значень швидкості абсорбції водню з поверхні у об'єм.

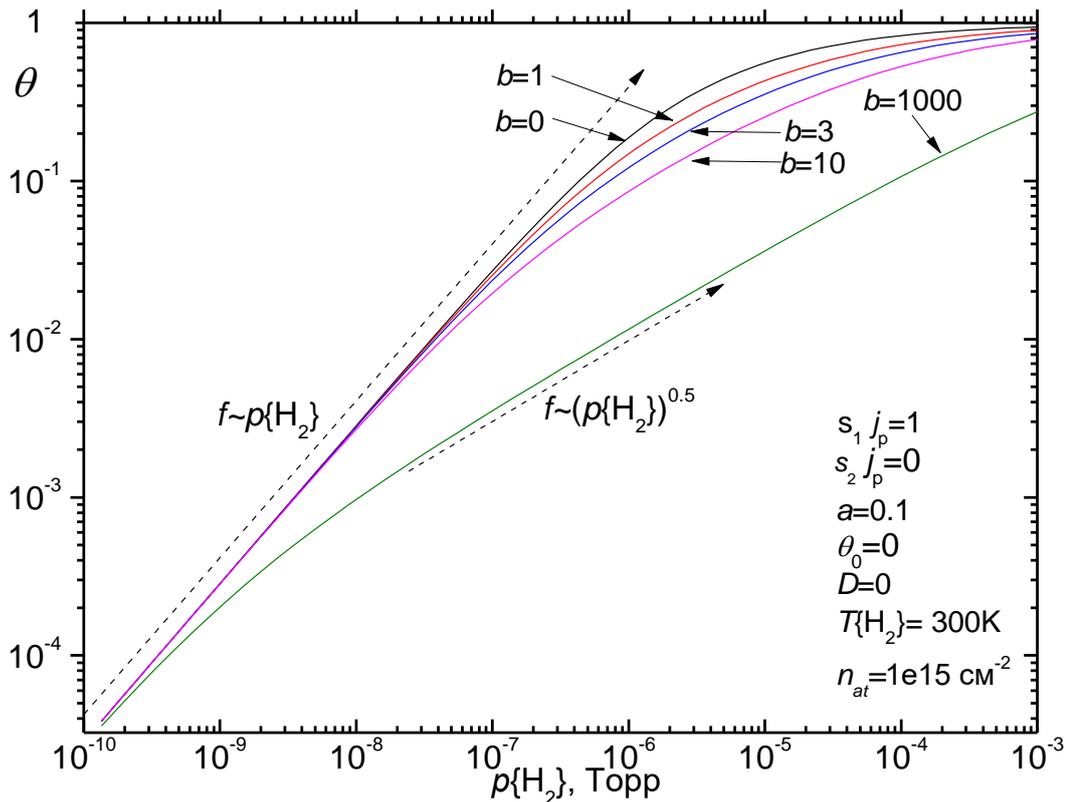


Рис. 4.4 Розраховані залежності покриття від тиску H_2 за формулою (4.4) для декількох значень швидкості десорбції водню з поверхні.

4.2. Процеси взаємодії водню зі сплавом TiFe

З метою визначення елементарних процесів, які відбуваються при взаємодії водню зі зразком сплаву TiFe та характеристик таких процесів, на додаток до вимірювань $I_{ВІ}$ в умовах динамічної рівноваги (Розділ 3.1), було виміряно залежності $I_{ВІ}$ H^- від часу при миттєвому збільшенні тиску водню та під час розпилення поверхневого шару збагаченого воднем, а також під час температурно стимульованої десорбції водню з попередньо насиченої воднем поверхні. При проведенні цих експериментів інтенсивність емісії H^- записувалася безперервно. На Рис. 4.5 наведено залежності $I_{ВІ}$ H^- від часу протягом експозиції при різних парціальних тисках водню. Перед експозиціями поверхня очищався іонним бомбардуванням з густиною струму Π $1,3 \times j_{nom}$. Після цього, густина струму Π зменшувалася до $0,2 \times j_{nom}$, щоб зменшити швидкість розпилення, потім в камеру напускався водень (величина характерного часу встановлення заданої величини тиску становила ~ 2 сек.) та записувалися зміни $I_{ВІ}$ H^- протягом ~ 200 секунд (Рис. 4.5а). Після цього,

газофазний водень відкачувався з камери (із характерним часом відкачування < 1 сек.) і густина струму H^+ збільшувалася до $1,3 \times j_{\text{ном}}$ задля максимізації швидкості розпилення (Рис. 4.5б).

З результатів вимірювань видно, що зі збільшенням тиску водню зменшується характерний час виходу $I_{\text{ВІ}} \text{H}^+$ на рівноважне значення. Це вказує, що швидкість процесів, які відбуваються, є пропорційною до потоку молекул водню на поверхню. Рівноважна величина інтенсивності i , відповідно, концентрації при невеликих тисках водню (залежності 1-3) обумовлена встановленням динамічної рівноваги між швидкістю адсорбції і швидкістю розпилення первинними іонами. Величини інтенсивності при високому тиску (залежності 4, 5) слабо залежать від тиску, що вказує на наближення до насичення поверхні. Залежності, отримані під час розпилення пучком H^+ (Рис. 4.5б), показують, що характерний час, необхідний для видалення водню з приповерхневої області збагаченої воднем, дещо зростає зі збільшенням тиску при експозиції, а при величинах тиску (4, 5), $I_{\text{ВІ}} \text{H}^+$ наближається до насичення. Як з'ясувалося, величини інтенсивності для залежностей від часу при розпиленні дещо завищені через адсорбцію водню, який повільно десорбується зі стінок камери після напусків. Так, залишковий тиск водню на 200-й секунді розпилення приблизно в 5 разів більший після експозиції при 1×10^{-5} Торр, ніж після експозиції при $1,25 \times 10^{-7}$ Торр. Це завищення $I_{\text{ВІ}} \text{H}^+$ за рахунок адсорбції було частково враховано і скориговані залежності від часу розпилення наведені на вставці на Рис. 4.5б. Таким чином, більш високі величини $I_{\text{ВІ}} \text{H}^+$ після 200 та більше секунд розпилення здебільшого є результатом адсорбції фонового водню в камері зразка. З урахуванням цього, величина $I_{\text{ВІ}} \text{H}^+$ і, відповідно, концентрації водню на поверхні, повертається до початкового значення після приблизно 300-400 секунд розпилення.

Аналогічні залежності, наведені на Рис. 4.6, були виміряні при фіксованому значенні тиску експозиції, але при різних значеннях температури зразка. З Рис. 4.6а видно, що до температури 500 К (залежності 1-3) рівноважна концентрація залишається практично незалежною від температури і визначається

відношенням між швидкостями адсорбції і розпилення. Із подальшим підвищенням температури стає значним вклад процесу десорбції водню з поверхні, який при температурі вище 500 К обмежує величину рівноважної концентрації водню на поверхні.

Незважаючи на те, що до температури ~ 500 К рівноважна величина концентрації не зазнавала впливу температури, на Рис. 4.6а є значні відмінності у формі залежностей 1-3, що є свідченням про різну динаміку встановлення рівноважної концентрації при температурі 350 К і при більш високих температурах. Залежність 1 на Рис. 4.6а при 350 К (як і залежності на Рис. 4.5а) можна умовно розділити на 2 етапи: етап стрімкого зростання концентрації до величини близько половини рівноважного значення, який відбувається протягом декількох секунд, і другий етап повільного наближення до рівноважного значення. Підвищення температури на 50 К та більше практично усуває 1-й етап і значно прискорює другий. У даних, отриманих під час розпилення (Рис. 4.6б), залежність, отримана при 350 К, також відрізняється від інших більш швидким зниженням концентрації на початку розпилення, а також наявністю повільно спадаючої частини - «хвоста» при довгому розпиленні. Залежності, виміряні при 400 К і 450 К, практично однакові на початковій ділянці етапу розпилення. Подальше підвищення температури (залежності 4-6) призводить до значного прискорення видалення водню за рахунок десорбції.

Слід зазначити, що вплив температури на динаміку встановлення динамічної рівноваги у інтервалі температур 350-500 К спостерігався не тільки для емісії іонів H^+ , але і для позитивних іонів TiH^+ , Ti_2H^+ та Ti^+ , як напевно він присутній і для інших ВІ, виходи яких залежать від концентрації водню на поверхні. Тим не менш, у мас спектрах не було виявлено ВВІ, для яких рівноважна інтенсивність емісії змінюється у інтервалі температур 350-450 К.

Виявленні зміни динаміки при невеликих температурах перш за все обумовлені існуванням підповерхневих звязаних станів водню, на додаток до поверхневих хемосорбційних станів, присутність водню в яких практично не дає вкладу у спектр водневмісних частинок, які розпилюються з поверхні. Такі

підповерхневі стани мають характеризуватися величинами енергії зв'язку атомів водню, порівняними із поверхневими хемосорбційними станами, оскільки при температурах 400-450 К заповнення воднем, як поверхневих так і підповерхневих станів, відбувається практично одночасно, а також характеризуватися наявністю активаційного бар'єру для міграції водню з поверхні у підповерхневі стани і навпаки. Наявність активаційного бар'єру обумовлює швидке накопичення водню на поверхні та досить повільну міграцію у підповерхневі стани при 350 К, тоді як при температурах вище 450 К, ефективне подолання бар'єру обумовлює достатньо швидку міграцію та врівноваження кількості водню між поверхневими та підповерхневими станами.

За зміною нахилу залежності $I_{\text{ВІ}}$ від часу на початкових етапах адсорбції можна оцінити відношення кількості поверхневих до підповерхневих станів водню. Результати експерименту, проведеного з цією метою, наведено на Рис. 4.7. Для проведення цих вимірювань, після встановлення необхідної температури зразка, густина струму Π зменшувалася у 20 разів і протягом приблизно трьох секунд парціальний тиск водню у камері зразка підвищувався від залишкового до величини у 6×10^{-8} Торр, яка далі підтримувалася протягом 30 секунд при вимірюванні зростання $I_{\text{ВІ}} \text{ H}^-$. Малі значення густини струму та парціального тиску водню необхідні для мінімізації впливу розпилення та можливих нелінійностей (як виходу ВІ H^- , так і швидкостей протікаючих процесів), що можуть виникати при достатньо великій концентрації водню на поверхні.

Відповідно Рис. 4.7, зі збільшенням температури від 359 К до 473 К швидкість зростання $I_{\text{ВІ}} \text{ H}^-$ зменшується у 2,6 рази. Вважаючи, що при 359 К на початку адсорбції водень займає тільки поверхневі стани, а при 473 К одночасно заповнюються як поверхневі так і підповерхневі, відношення кількості підповерхневих до поверхневих станів становить приблизно 1,6 раз, відповідно до зміни нахилу залежності $I_{\text{ВІ}}$ від часу. Автори робіт [353,354] визначили, що утворення неупорядкованого розчину водню (α -фази) у сплаві TiFe описується позитивною зміною ентальпії. Це означає, що енергія зв'язку атома водню в

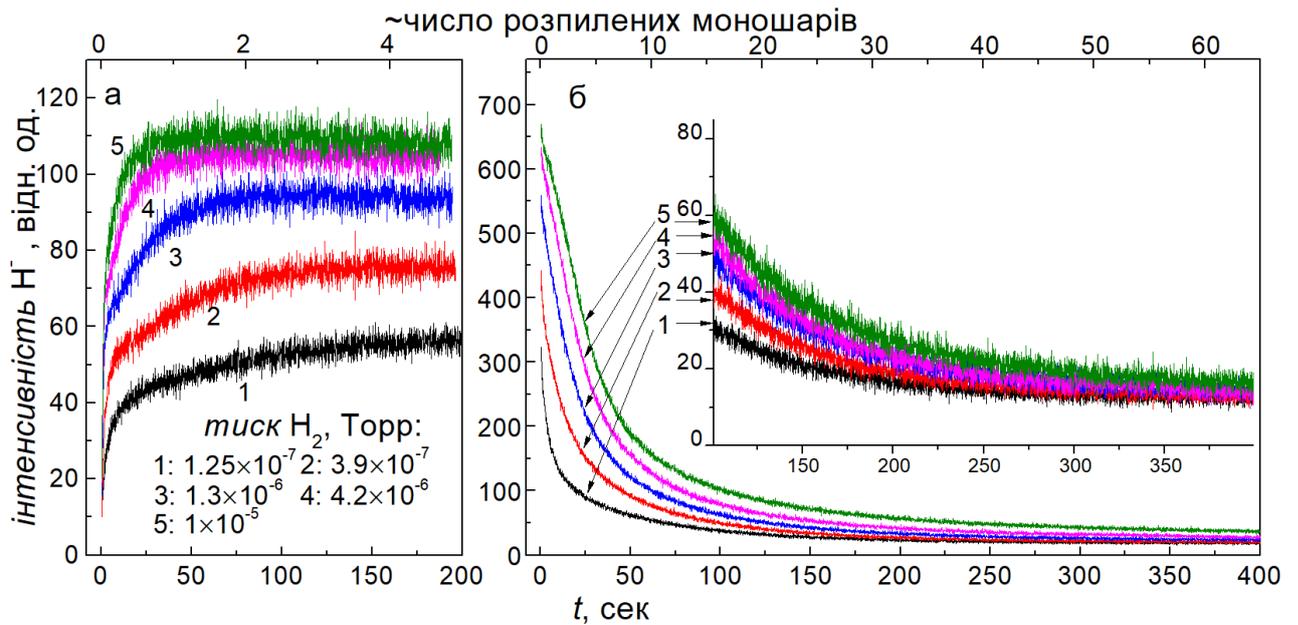


Рис. 4.5 Залежності інтенсивності емісії іонів Н⁺ **а** – у процесі експозиції зразка TiFe при підвищеному парціальному тиску водню, і **б** – в процесі розпилення поверхневого шару після відкачування водню $T=350$ К, $j_p=0,2 \times j_{\text{ном}}$ для **а**; та $j_p=1,3 \times j_{\text{ном}}$ для **б**.

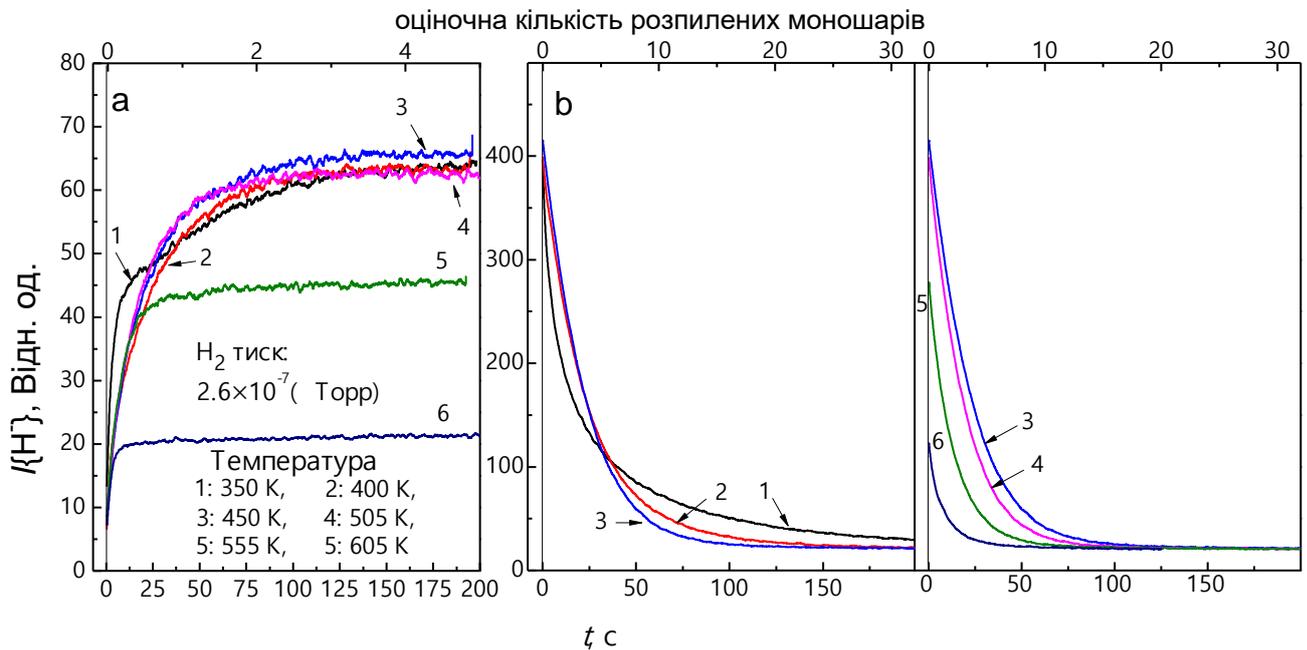


Рис. 4.6 Залежності інтенсивності емісії іонів Н⁺ від часу: **а** – у процесі експозиції зразка TiFe при підвищеному парціальному тиску водню $p(\text{H}_2) = 2.6 \times 10^{-7}$ Торр, і **б** – в процесі розпилення поверхневого шару після відкачування водню $p(\text{H}_2) \approx 8 \times 10^{-9}$ Торр, $j_p=0.2 \times j_{\text{ном}}$ для **а**; та $j_p=1.3 \times j_{\text{ном}}$ для **б**. Криві залежностей згладжено фільтром ковзного середнього з розміром вікна дві секунди для кращої розбірливості.

міжвузлових розташуваннях сплаву є меншою, ніж у в зв'язаному стані в молекулі H_2 .

У разі нікелю, що є прикладом матеріалу, який розчиняє водень із позитивною ентальпією, для заселення підповерхневих станів необхідно надавати додаткову нетермальну енергію атомам водню [355], тоді як у отриманих нами результатах заселення підповерхневих станів відбувається вже при нагріванні до $T > 350\text{K}$. Також водень в підповерхневих станах у Ni зберігає стабільність тільки до $\approx 200\text{K}$ і десорбується при досягненні цієї температури. У паладії [356], в якому розчинення водню в об'ємі слабо екзотермічне, підповерхневий водень також десорбується при температурі менше 200K .

Значна стабільність підповерхневих розташувань водню (яка є порівняною з поверхневими) у отриманих тут результатах свідчить, що міжвузлові стани у об'ємі сплаву (α -твердий розчин), які мають бути вищими за рівнем потенційної енергії ніж у молекулі водню [353,354], а також стани подібні до підповерхневих станів нікелю та паладію, не можуть бути відповідальними за наявність спостережуваного підповерхневого водню. У даному випадку виявлені підповерхневі стани є набагато стабільнішими. Можливим поясненням наявності підповерхневих станів, енергетично аналогічних поверхневим, є розташування водню у дефектах, які утворюються у підповерхневих моношарах зразка внаслідок іонного бомбардування, оскільки величини енергії зв'язку атомів водню з металами можуть бути достатньо великими у разі розташування атомів водню наприклад у вакансіях [357,358]. На існування таких дефектів указує наявність термодеробції атомів Ar зі зразка при температурах вище 900K , які імплантуються бомбардуванням III , а також існування можливості аморфізації $TiFe$ при іонному бомбардуванні [359].

У якості альтернативної гіпотези при інтепритації результатів, що відповідають міграції водню у підповерхневі стани, було також запропоновано затінювання значної частини поверхні в наслідок розвитку специфічної структури-рельєфу на поверхні, яка могла б сформуватися при бомбардуванні первинними іонами. Приклад такої структури наведено на Рис. 4.8а для зразку

титану, який бомбардувався у аналогічних експериментальних умовах. На Рис. 4.8а наведено СЕМ-зображення фрагменту поверхні, що містить межу між бомбардованою поверхнею (ліворуч на Рис. 4.8а) та поверхнею, що не зазнала бомбардування (праворуч на Рис. 4.8а). На Рис. 4.8б наведено приклад СЕМ-зображення поверхні досліджуваного зразка сплаву TiFe після проведення ВІМС досліджень. На поверхні зразка сплаву присутні несистематичні дефекти, однак мікрорельєф більшої частини площі поверхні не є подібним до того, що на Рис. 4.8а, для Ti і що міг би бути причиною поведінки поверхневої концентрації водню, ефективно-подібною до міграції водню до підповерхневих станів та назад.

Для визначення характеристик десорбції водню з поверхні досліджуваного зразка було проведено спеціальні вимірювання. Камера зі зразком оснащена газовим мас спектрометром, який можна використати для досліджень десорбції. Однак кількість водню, що десорбується з поверхні зразка сплаву TiFe є незначною, і збільшення тиску водню у камері, яке спричинене десорбцією водню з поверхні зразка, неможливо однозначно відділити від внесків, спричинених десорбцією водню з танталового підігрівача та сталевого тримача зразка. Тому для досліджень десорбції проводився аналіз змін $I_{\text{ВВІ}}$, обумовлених зменшенням концентрації водню на поверхні зразка.

Було проведено вимірювання залежності $I_{\text{ВВІ}} \text{ Н}^-$ від температури при значно зменшеній густині струму III для зменшення швидкості розпилення і наближення до умов методу статичної ВІМС. Перед вимірюванням поверхня зразка очищувалася бомбардуванням III зі звичайною густиною струму, потім густина зменшувалася до величини в $0,02 \times j_{\text{ном}}$ і в камеру напускали водень до певного значення його парціального тиску, при якому здійснювалася витримка протягом 30 секунд. Після відкачування газового водню температуру зразка лінійно з часом підвищували від 340 К до 623 К зі швидкістю 0.91 К / сек. і далі температура 623 К підтримувалася постійною. При цьому безперервно реєстрували інтенсивність емісії ВІ Н⁻. Виміряні в цьому експерименті залежності наведені на Рис. 4.9а. Одиниці інтенсивності Н⁻ віднормовані так, щоб значенню інтенсивності 0.02×600 відн. од. відповідала одиниця.

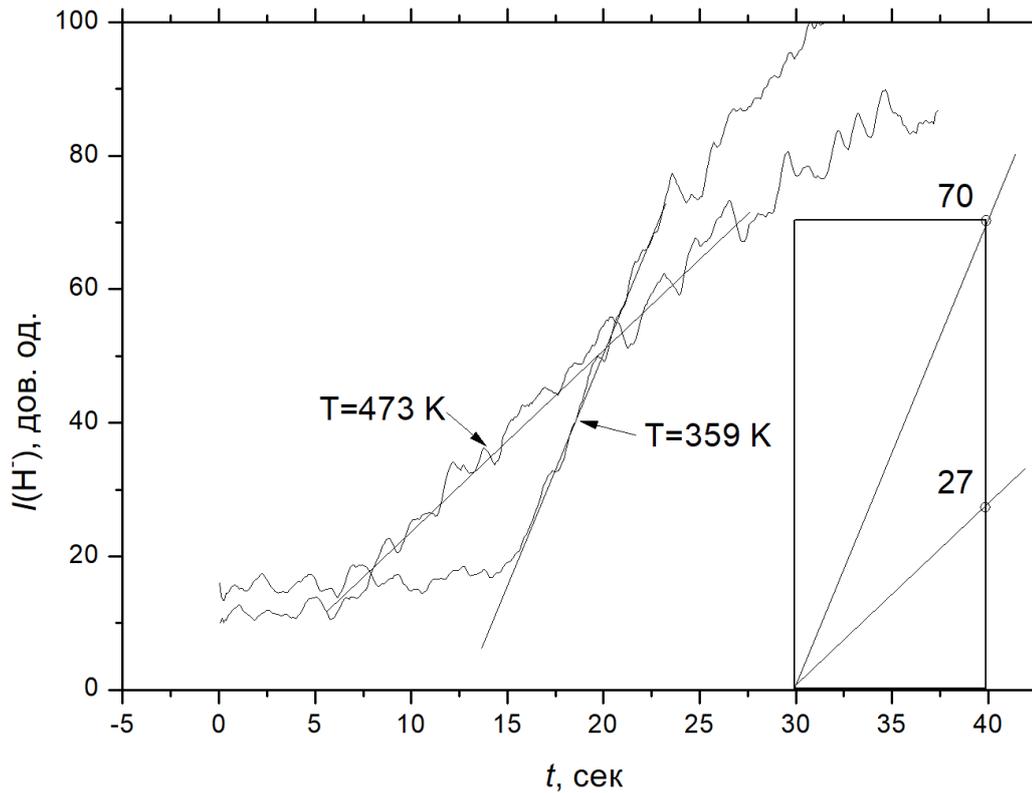


Рис. 4.7 Залежності інтенсивності емісії іонів H^- при підвищенні парціальному тиску водню від залишкового до $p\{H_2\} = 6 \times 10^{-8}$ Торр та температурах зразка $TiFe$ 359 К та 473 К. Криві залежностей згладжено фільтром ковзного середнього з розміром вікна одна секунда.

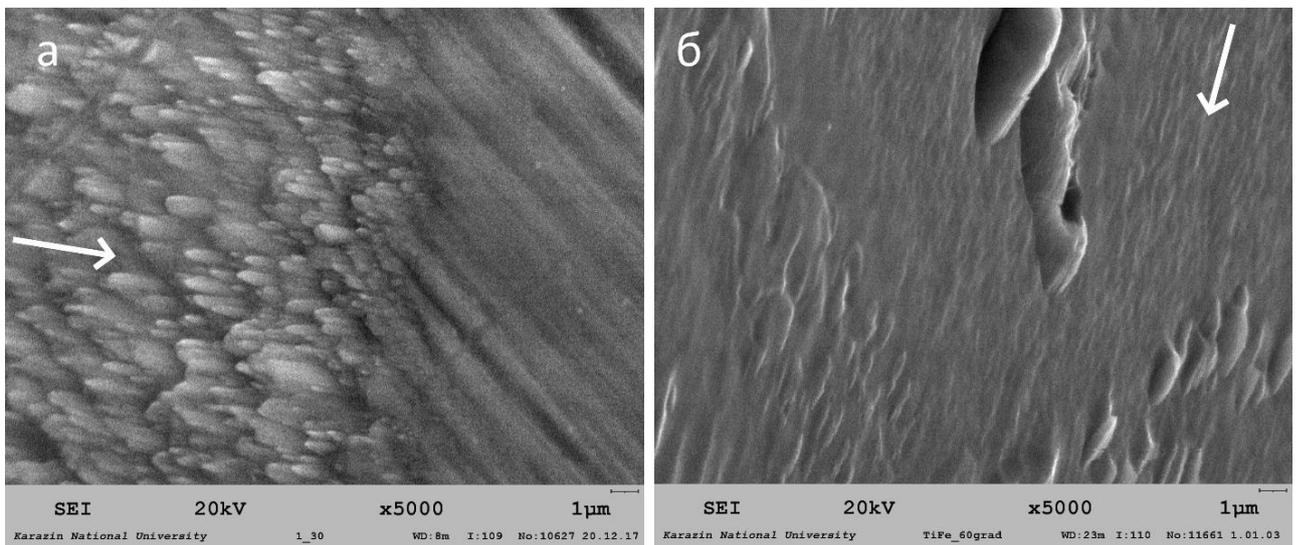


Рис. 4.8 СЕМ-зображення поверхні зразків: **а**-титану, **б**-сплаву $TiFe$, які опромінювалися пучком іонів Ar^+ при ВІМС дослідженнях. Напрямок бомбардування відмічений білими стрілками.

Підвищення температури, зокрема вище 450 К, призводить до зниження інтенсивності H_i , відповідно, концентрації водню на поверхні. При більш високій початковій концентрації (за винятком найменшої експозиції) значне зменшення концентрації починається при більш низьких температурах. З подальшим підвищенням температури (вище ~ 550 К) зниження концентрації описується фактично однією залежністю, незалежно від початкової концентрації. Така особливість є характерною для рекомбінаційної десорбції другого порядку. Для аналізу процесу десорбції широко застосовується рівняння Поляні-Вігнера, яке визначає швидкість десорбції другого порядку, у спрощеній формі:

$$\frac{d\theta}{dt} = -\theta^2 k, \quad k = \nu \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \quad (4.6)$$

де $\theta = c_H/c_{H_{\max}}$ – величина покриття поверхні хемосорбованим воднем, k – константа швидкості десорбції, що у спрощеній формі є незалежною від величини покриття, ν – предекспоненційний множник, E_a – енергія активації десорбції.

Зазвичай для аналізу експериментальних результатів використовують вимірну залежність швидкості десорбції від часу (за результатами вимірювання парціального тиску молекул газу, що десорбуються та відкачується із вакуумної системи), яку теж можна наближено отримати диференціюванням залежностей на Рис. 4.9а. Результати диференціювання наведені на Рис. 4.9б і мають характерну форму десорбційних піків. Збіг залежностей після проходження максимуму при різних величинах початкового покриття та поступове зміщення положення максимуму у бік зниження температури зі збільшенням початкового покриття (для залежностей 1-3) – характерні риси десорбції другого порядку, що спостерігаються для отриманих залежностей. Збільшення ширини піків для залежностей 3-7 не витікає із розв'язків рівняння Поляні-Вігнера у формі (4.6) і зазвичай свідчить про наявність залежності параметрів десорбції від величини покриття. Зокрема, значне розширення/зміщення піків у бік зменшення температури пов'язане у першу чергу зі зменшенням величини E_a , адже через обмеження до фізичного значення (яке зв'язане з частотою коливань

адсорбованих атомів Н) предекспоненційного множника, він не може підвищуватися вище значень $\sim 10^{14}-10^{15}$ [360]. Зниження енергії активації, зазвичай, пов'язується із десорбцією водню із менш сильно зв'язаних станів на поверхні, або із наявністю відштовхуючої сили взаємодії між атомами водню [361–363].

Для оцінки величин параметрів десорбції було застосовано чисельний розв'язок рівняння (4.6) із підбором величин параметрів десорбції. На Рис. 4.9б разом з похідними залежностей інтенсивності Н⁻ також наведено чисельно розраховані залежності (sim.1-3) із використанням значень параметрів початкової величини покриття $\theta_0 = 0,17$ для sim.1, $\theta_0 = 0,27$ для sim.2, $\theta_0 = 0,35$ для sim.3. а також $E_a = 1,6$ еВ та $\nu = 3,8 \times 10^{13}$ сек⁻¹, що досить добре збігаються (особливо sim.1 та sim.2) з експериментальними залежностями. Необхідно зазначити, що через наявність підповерхневих станів водню та міграцію водню до них та назад, швидкість десорбції водню, що визначається за залежностями на Рис. 4.9, є дещо нижчою, ніж мала б бути якби водень десорбувався лише з поверхні без впливу підповерхневих станів. Окрім того, на результати вимірювань на Рис. 4.9 певною мірою впливають розпилення первинними іонами, а також реадсорбція водню на поверхню через присутність залишкового тиску водню у камері зразка.

Іншим способом оцінки характеристик десорбції є використання температурних залежностей $I_{\text{ВВІ}}$, виміряних в умовах стаціонарної динамічної рівноваги, та рівнянь (4.1-4.4). Для ВІМС-аналізу водню у зразках або на поверхні зразків найчастіше використовують емісію іонів Н⁻ та Me_nH⁺ [364]. На Рис. 4.10 наведено порівняння залежностей нормованих інтенсивностей TiH⁺ і Н⁻ від парціального тиску водню. Для більшої повноти діапазону концентрації при побудові цих залежностей використані дані з Рис. 3.3 із включенням результатів обох вимірювань при $j_p = j_{\text{ном}}$ і $j_p = 0,2 \times j_{\text{ном}}$. При низьких концентраціях водню функціональні залежності виходів TiH⁺ і Н⁻ практично однакові, але при подальшому збільшенні концентрації залежності розходяться. Хоча вихід Н⁻ усе ще збільшується, швидкість його збільшення є набагато меншою, ніж для TiH⁺.

Для подальшого аналізу цих залежностей застосуємо запропоновану у розділі (4.1) модель. Величину швидкості лінійного розпилення $j_p s_1$ при малих концентраціях можна визначити експериментально, оскільки при малій концентрації (можна знехтувати доданками пропорційними θ^2) і в умовах ефективної відсутності дифузії та десорбції рівняння (4.1) можна спростити до форми:

$$\frac{d\theta}{dt} = -\theta(4aF + s_1 j_p) + 2aF + s_0 j_p \theta_0 . \quad (4.7)$$

Якщо в (4.7) від часу залежить лише θ , то його розв'язком є:

$$\theta = C_0 \exp\{-(4aF + s_1 j_p)t\} + \frac{2aF + s_0 j_p \theta_0}{4aF + s_1 j_p} , \quad (4.8)$$

що при малому значенні швидкості адсорбції (малому парціальному тиску водню) порівняно зі швидкістю розпилення, можна представити у формі:

$$\theta \approx C_0 \exp\{-s_1 j_p t\} + C_1 , \quad (4.9)$$

тобто у формі експоненційно-спадаючої функції, де $C_0 + C_1$ початкове значення покриття на момент початку розпилення, тоді як C_1 - фонове значення покриття після тривалого часу розпилення. При апроксимації такою функцією залежностей $I_{\text{ВВІ}}$ від часу протягом розпилення адсорбованого на поверхні водню у результаті невеликих експозицій ($\sim 0,1$ Ленгмюр або менше), можна визначити значення $j_p s_1$, яке становить $0,167 \text{ с}^{-1}$ при густині струму $j_{\text{ном}}$ для TiFe.

Для співставлення величин $I_{\text{ВВІ}}$ до величини покриття воднем, використовувалося співвідношення $\theta=1$ при величинах $I_{\text{ВВІ}} \sim 7700$ відн. од. для TiH^+ та ~ 600 відн. од. для H . Ці величини визначено вимірюванням інтенсивностей після витримки поверхні зразка у атмосфері водню (експозиція $> 10^4$ Ленгмюр без бомбардування ПІ) у момент початку бомбардування зменшеною густиною струму ПІ, та відповідного нормування на різницю між номінальною та фактичною густиною струму ПІ при вимірюванні. Для визначення зв'язку швидкості адсорбції водню на поверхні з $p\{\text{H}_2\}$ у виразі (4.2) використаємо величину $n_{\text{ат}} = 1.8 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, яка розрахована з використанням величини густини сплаву TiFe $6.54 \text{ грам} \times \text{см}^{-3}$, припускаючи, що ця величина

дорівнює густині можливих хемосорбційних положень для атомів водню на поверхні. Інші величини, які входять у рівняння (4.1) а саме, імовірність прилипання a , відношення коефіцієнту іонно стимульованої десорбції до коефіцієнта лінійного розпилення s_2/s_1 , еквівалентну фонову величину покриття $s_0\theta_0$ можна однозначно визначити з апроксимації формулою (4.4) вимірних залежностей від парціального тиску водню, за умови $b=0$ та $D=0$. Виконані апроксимації для TiH^+ та H^- наведено на Рис. 4.10.

Визначені величини доволі значно відрізняються при апроксимаціях з використанням TiH^+ або H^- , хоча величини імовірності прилипання відповідають діапазону типових значень для багатьох перехідних металів [282,283,285,346]. Порівняно велике значення s_2 з апроксимації з використанням TiH^+ свідчить, що починаючи з величини покриття $\theta=0,278$, більша частина водню з поверхні видаляється за рахунок іонно-стимульованої десорбції. Різниця у вимірних залежностях від тиску на Рис. 4.10 для TiH^+ та H^- свідчить, що виходи TiH^+ або H^- , або і тих і інших ВІ, нелінійно залежать від концентрації водню на поверхні. А для отримання дійсних величин параметрів способом як на Рис. 4.11 необхідне знання точного зв'язку інтенсивностей з концентрацією водню. Для отримання такого знання потрібно або знання значення імовірності прилипання водню і її залежності від величини покриття для досліджуваної поверхні зразка, або використання іншого кількісного методу, як TPD [235] або NRA [41,364] для *in situ* калібрування. Нажаль, як відмічено раніше, з використанням наявного устаткування в умовах проведення досліджень надійне визначення кількості водню, що десорбується з поверхні зразка TiFe за допомогою газового мас спектрометра, (тобто реалізації TPD) неможливе через досить малу кількість водню, що десорбується з поверхні зразка TiFe.

Для аналізу десорбції за допомогою виразів (4.3) та (4.4) скористаємося температурною залежністю, наведеною на Рис. 4.12 і вимірною в умовах аналогічних до (Рис. 3.4), але для ВІ H^- , оскільки емісія іонів H^- вже використовувалася для визначення характеристик десорбції. Окрім залежності для H^- на Рис. 4.12 також наведено декілька залежностей, розрахованих

застосовуючи (4.3) та (4.4), із величинами параметрів тими ж, що і для апроксимації на Рис. 4.11 для Н, та із декількома варіантами параметрів десорбції. Розраховані залежності від температури досить добре збігаються з вимірними при величинах покриття $0,2 > \theta > 0,02$. При більших покриттях десорбція починає відбуватися при значно менших температурах, ніж за розрахунками аналогічно до результатів на Рис. 4.9 через зниження енергії активації десорбції. Параметри апроксимації із величиною енергії активації $E_a=1.6$ eV та $b_0 = 4,94 \times 10^{13}$ сек⁻¹ відповідно, близькі до раніше визначених параметрів $E_a=1,6$ eV та $\nu=3,8 \times 10^{13}$ сек⁻¹ з експерименту на Рис. 4.9.

Розраховані залежності (1-3), параметри b_0 та E_a для яких підібрані для найліпшого збігу з експериментальними даними, своїм збігом при середніх покриттях демонструють наявність «ефекту компенсації» [365], який полягає у лінійному зв'язку між величиною енергії активації та логарифмом предекспоненційного множника у широкому діапазоні концентрацій. Цей ефект також присутній і для розрахованих залежностей на Рис. 4.9. Значення енергії активації може бути визначено окремо та незалежно від предекспоненційного множника [5], однак це потребує інших експериментів, ніж ті, що проводилися у даній роботі.

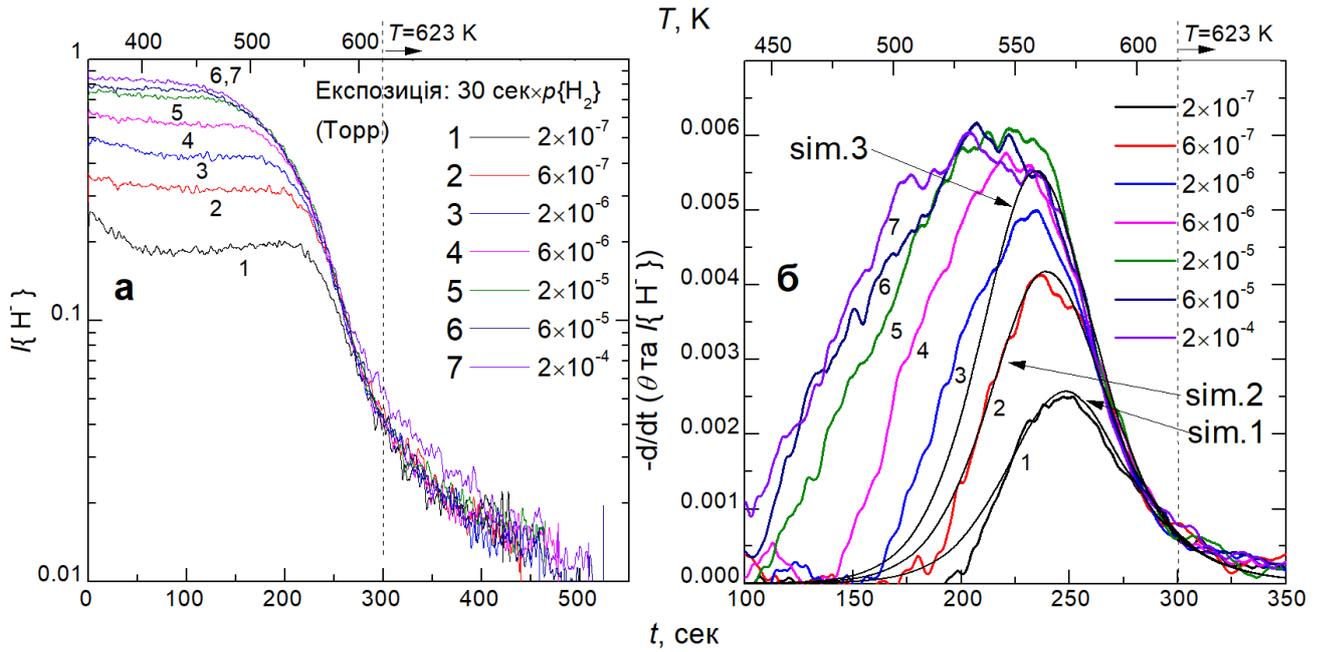


Рис. 4.9 **а** – Залежності інтенсивності емісії $VI\ H^-$ від часу при нагріванні зразка $TiFe$ після його експозиції при підвищеному парціальному тиску водню, **б** – похідні від цих залежностей, а також розраховані шляхом числового розв’язання рівняння (4.6) похідні від покриття (sim. 1-3). Виміряні залежності згладжено фільтром ковзного середнього з еквівалентним розміром вікна у 4 секунди для **а** та 20 секунд для **б**.

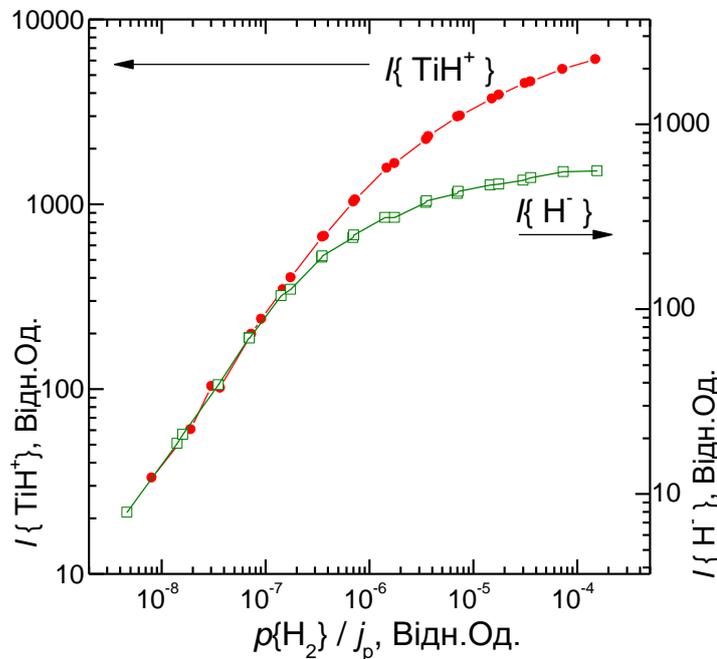


Рис. 4.10 Порівняння залежностей $I\{H^-\}$ та $I\{TiH^+\}$ від парціального тиску водню для зразка $TiFe$ (використано дані з Рис. 3.3). Шкали інтенсивності для TiH^+ (зліва) та для H^- (з правого боку) зіставлені так, щоб залежності TiH^+ та H^- збігались при низьких концентраціях.

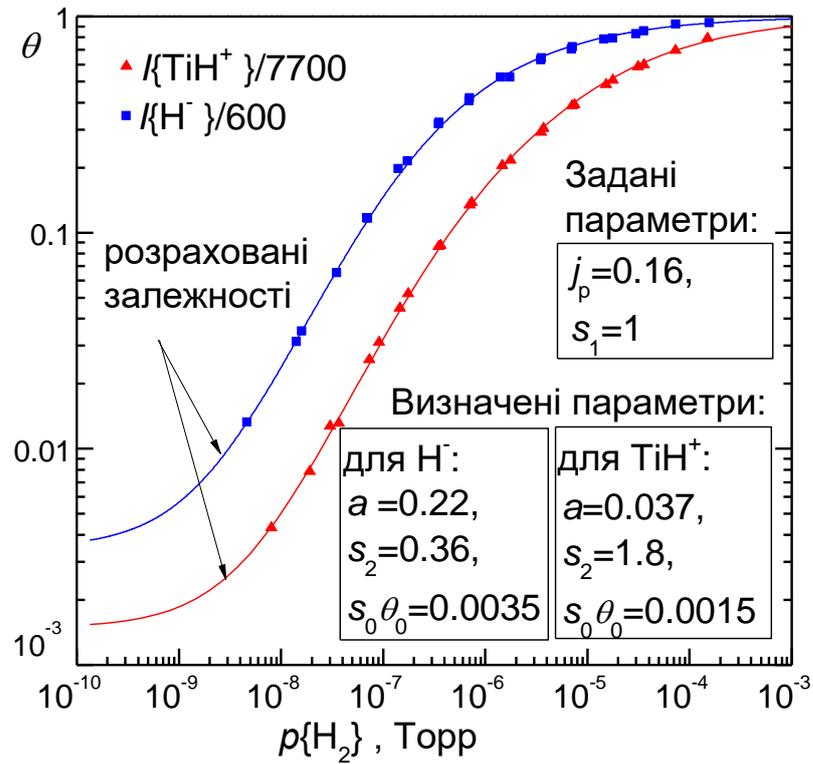


Рис. 4.11 Апроксимації залежностей $I\{\text{TiH}^+\}$, $I\{\text{H}^-\}$ від тиску водню для зразка TiFe із використанням виразу (4.4).

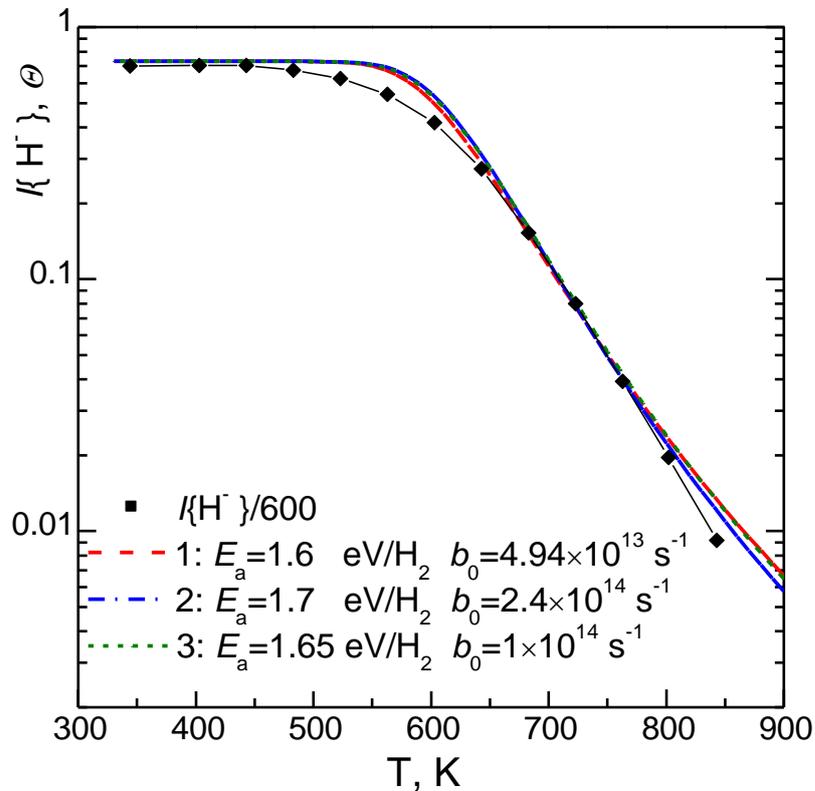


Рис. 4.12 Апроксимації залежності, $I\{\text{H}^-\}$ від температури зразка TiFe при підвищеному тиску водню із використанням виразів (4.2-4.4).

4.3. Процеси взаємодії водню зі сплавом Zr_2Fe

Для визначення елементарних процесів, які відбуваються при взаємодії водню зі зразком сплаву Zr_2Fe , та їх характеристик, окрім вимірювань $I_{В1}$ в умовах стаціонарної динамічної рівноваги (Розділ 3.2), проводилися додаткові експерименти. Вимірялися залежності $I_{В1}$ H^- та $^{92}ZrH^+$ від часу протягом експозиції зразка при постійному тиску водню, під час розпилення поверхневого шару після експозицій, а також під час температурно-стимульованої десорбції водню після експозицій. Також, окрім $I_{В1}$, ще вимірювався тиск водню, що десорбувався з досліджуваного зразка.

На Рис. 4.13 наведено залежності $I_{В1}$ H^- від часу, протягом експозиції при різних парціальних тисках водню, а також при розпиленні за методикою подібною до експерименту з Рис. 4.5. Залежності на Рис. 4.13а певною мірою подібні до результатів для сплаву $TiFe$. Аналогічно має місце встановлення динамічної рівноваги між адсорбцією та розпиленням, збільшення швидкості встановлення рівноваги зі збільшенням тиску водню, як і тенденція до насичення зі збільшенням тиску. Однак, на Рис. 4.13б значною відмінністю від результатів для сплаву $TiFe$ є пропорційність характерної величини часу, необхідної для видалення основної частини водню, величині тиску експозиції, тоді як для сплаву $TiFe$ ця кількість часу мала тенденцію до насичення із зростанням тиску водню. Такий результат свідчить, що після адсорбції водень не тільки заповнює поверхневі хемосорбційні стани або обмежену кількість підповерхневих станів, а ще і в помітній кількості дифундує до приповерхневого об'єму сплаву. Тобто сплав Zr_2Fe проявляє геттерні властивості стосовно водню. Проте частка водню, що дифундує до об'єму у даних умовах (при температурі 350 К або нижчій), є відносно невеликою, порівняно із кількістю водню, що адсорбується на поверхні та розпилюється бомбардуванням пучком He^+ , оскільки збіг залежностей від тиску на Рис. 3.11 виміряних при різних значеннях густини стуму He^+ свідчить, що адсорбція та розпилення є основними процесами, які впливають на концентрацію водню на поверхні, і вплив інших процесів незначний.

Проінтегрувавши залежності інтенсивності від часу на Рис. 4.13б, можна оцінити кількість моношарів водню, що потрапили до сплаву протягом експозиції. Величина в 200 моношарів становить $\sim 1\%$ від величини експозиції ~ 10000 Ленгмюр при тиску водню $3,3 \times 10^{-5}$ Торр. Слід зауважити, що залежності на Рис. 4.13б не можна розглядати як такі, що достовірно відображають розподілення водню за глибиною, а потрібно розглядати як такі, що відображають його лише наближено, оскільки залежність виходу іонів H^- від концентрації може бути нелінійною, як і ефективність розпилення водню іонним бомбардуванням. Також, протягом часу розпилення міграція водню продовжується, що теж впливає на виміряні залежності.

Ефективність процесу поглинання водню сплавом у даних умовах має обмежується або етапом переходу водню із поверхневих хемосорбційних станів до об'єму, або швидкістю дифузії у об'ємі, а не етапом прилипання та хемосорбції, оскільки поверхня сплаву досить ефективно насичується воднем при помірних величинах парціального тиску водню Рис. 4.13а, Рис. 3.11, і величина концентрації насичення при цьому обмежується у першу чергу розпиленням пучком H^+ , або кількістю наявних місць для хемосорбції водню.

На Рис. 4.14 наведено залежності інтенсивності емісії H^- від часу протягом експозиції зразка у водні при різних температурах за методикою подібною до експерименту з Рис. 4.6. Відмінністю у методиці експерименту від $TiFe$ було відпалювання зразка при температурі ~ 1180 К після проведення вимірювань для кожного значення температури, що наведені на Рис. 4.14. Залежності на Рис. 4.14 істотно відрізняються від результатів для сплаву $TiFe$. На Рис. 4.14а, зі збільшенням температури величини інтенсивностей в цілому знижуються, а наявність повільного зростання з часом при наближенні до 300-ї секунди свідчить, що стільки часу недостатньо для встановлення стаціонарної динамічної рівноваги на поверхні. Зниження величин інтенсивності зі зростанням температури якісно відповідає поведінці залежностей наведених на Рис. 3.9. На Рис. 4.14б, окрім зменшення початкової інтенсивності зі збільшенням температури, значно зменшуються відносні швидкості зменшення

інтенсивності, що пов'язано із збільшенням глибини проникнення водню та розширенням дифузійного профілю. Таким чином, результати на Рис. 4.14 свідчать про зростання швидкості дифузії водню з поверхні до об'єму сплаву. Для зразку Zr_2Fe також було проведено вимірювання залежностей інтенсивностей емісії низки НВІ від парціального тиску водню при зменшеній густині струму Π для трьох значень температури зразка. Такі залежності наведено на Рис. 4.15 для іонів H^+ , FeH^+ , ZrH_2^+ . Спільною рисою впливу температури є зміщення кривих залежностей у бік більших значень тиску водню. Між залежностями виміряними при 315 К та 513 К є помітна різниця у формі кривих, однак між залежностями виміряними при 513 К та 627 К різниця у формі незначна.

Для наочного порівняння залежності, виміряні при 513 К, також наведені на рисунках іще із помноженими на 10 значеннями парціального тиску (порожнисті позначки), при цьому вони приблизно збігаються із залежностями виміряними при 627 К. Приблизно-паралельне зміщення залежностей концентрації від тиску у бік більших значень тиску відповідає результатам моделювання впливу дифузії водню з поверхні до об'єму, що наведені на Рис. 4.3. Вважаючи, що саме абсорбція є відповідальною за зміщення залежностей зі збільшенням температури, можна зробити оцінку її характеристик. Окрім абсорбції, паралельне зміщення залежностей могло б бути викликане зменшенням імовірності хемосорбції, однак серед відомих даних щодо хемосорбції водню на металах [237,282,283,346] нема ані прикладів, ані теоретичних моделей, що б описували її десятикратне зменшення з температурою у діапазоні 500-600 К із значно меншими змінами при нижчих температурах. У розділі 3 результати для сплавів $TiFe$ та $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$ показують відсутність залежності імовірності хемосорбції від температури зразка. Також результати з Рис. 4.14 вказують саме на абсорбцію, як основну причину змін концентрації у даних умовах.

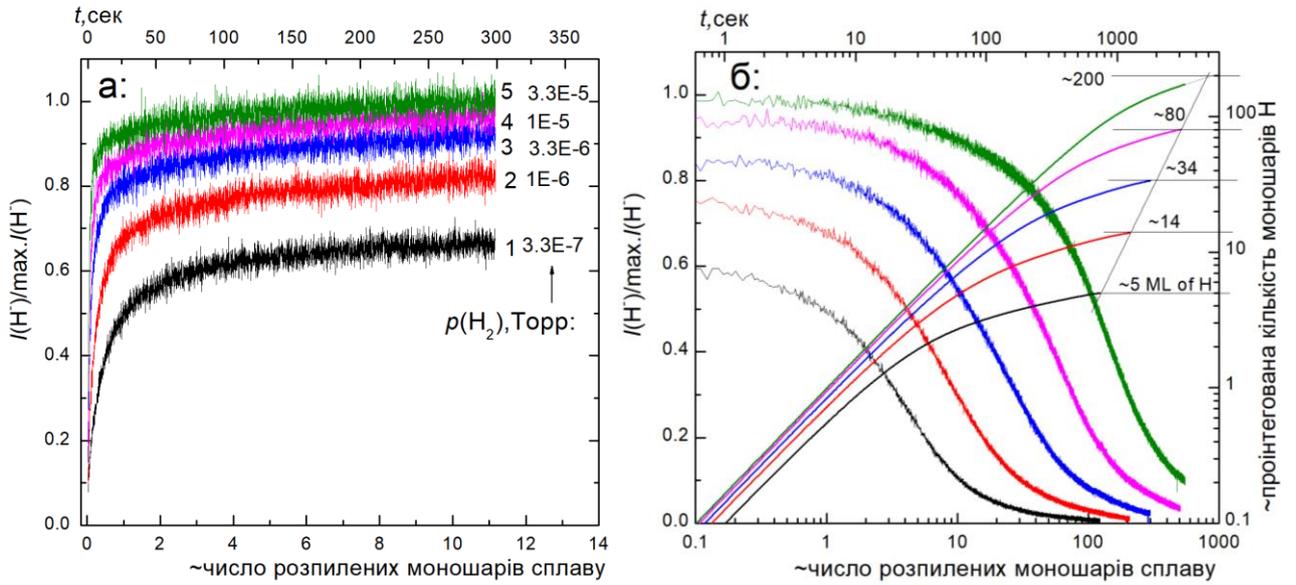


Рис. 4.13 Залежності інтенсивності емісії H⁻ від часу **а** – у процесі експозиції зразка Zr₂Fe при підвищеному парціальному тиску водню і **б** – у процесі розпилення після відкачування водню $T=320$ К, $j_p=0.2 \times j_{nom}$ для **а**; та $j_p=j_{nom}$ для **б**.

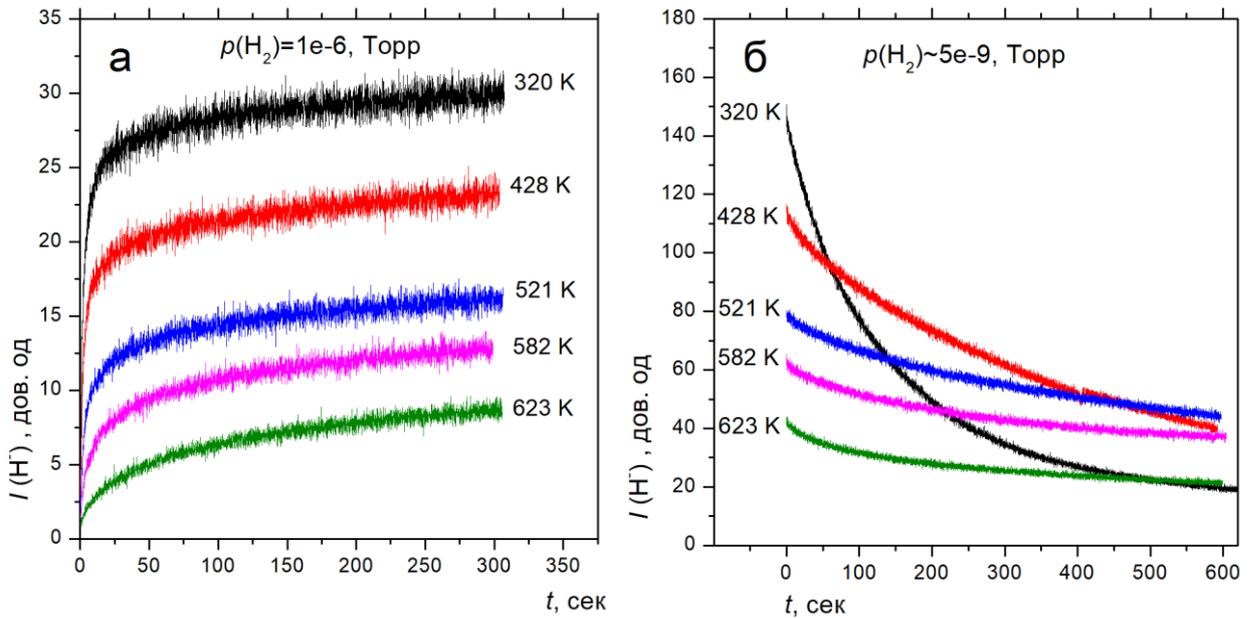


Рис. 4.14 Залежності інтенсивності емісії H⁻ від часу **а** – у процесі експозиції зразка Zr₂Fe при підвищеному парціальному тиску водню $p\{H_2\}=1 \times 10^{-6}$ Торр, і **б**– у процесі розпилення після відкачування водню, $j_p=0.2 \times j_{nom}$ для **а**; та $j_p=j_{nom}$ для **б**.

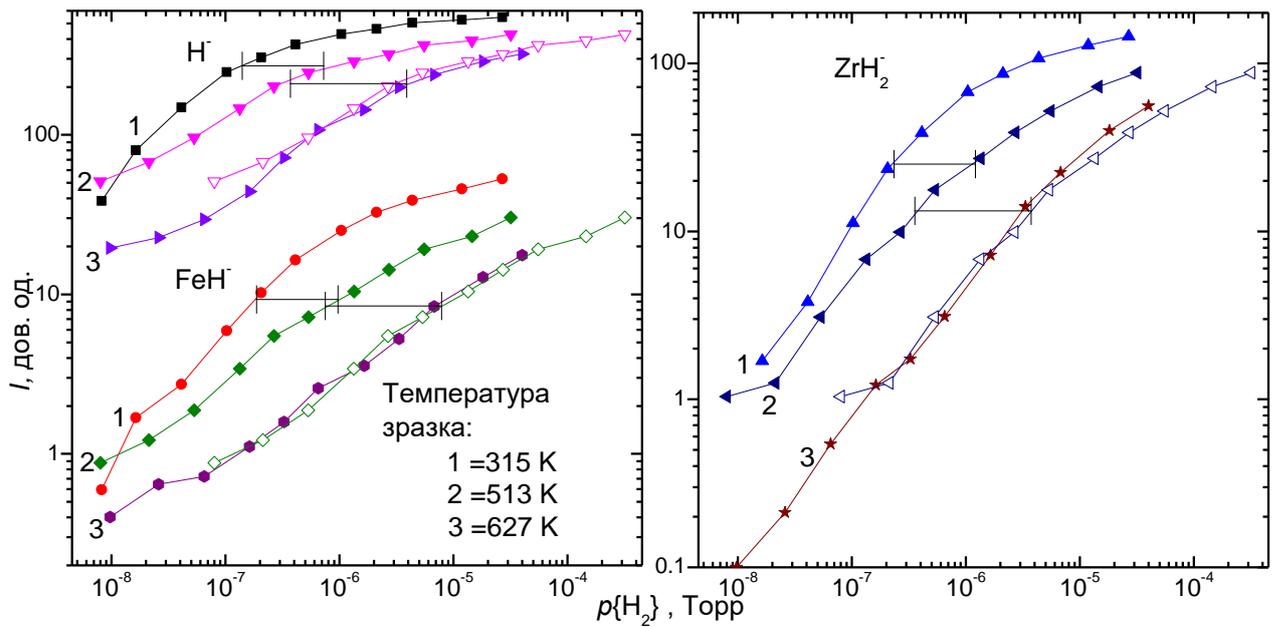


Рис. 4.15 Залежності інтенсивності емісії негативних ВВІ від парціального тиску водню при декількох значеннях температури зразка сплаву Zr_2Fe , $j_p=0.2 \times j_{nom}$

Якщо при 315 К концентрація водню на поверхні обмежується розпиленням пучком ПІ, а швидкість відтоку водню у об'єм є незначною, то для компенсації відтоку водню з поверхні, швидкість якого підвищилася зі збільшенням температури до 513 К, необхідне приблизно п'ятикратне (для концентрації з середини діапазону на Рис. 4.15) підвищення тиску водню для досягнення тої ж самої величини концентрації. Швидкість відтоку водню в об'єм, у цьому випадку, у декілька разів (що може залежати від величини концентрації) вища за швидкість розпилення водню пучком ПІ. Подальше збільшення температури до 627 К, ще значніше пришвидшує відток водню до об'єму, це вимагає ще десятикратного підвищення парціального тиску водню. Однак, оскільки частина водню з поверхні як і раніше видаляється розпиленням то дійсні величини збільшення швидкості абсорбції є дещо більшими за пяти- та десятикратну. Відносні величини частоти абсорбції у моделі на Рис. 4.3: $D\{1\} \sim 0$, $D\{2\}=4$ та $D\{3\}=48$ підбрані відповідно до величин, необхідних збільшень тиску у ~ 5 та ~ 10 разів для компенсації прискорення абсорбції з температурою відповідно до залежностей на Рис. 4.15. Оскільки відношення величин коефіцієнта D для температур 513 та 627 К приблизно відомо: $D\{3\}/D\{2\}=12$, то можна скористатися відношенням:

$$E_a = R \frac{T_2 T_3}{T_3 - T_2} \ln\left(\frac{D\{3\}}{D\{2\}}\right) , \quad (4.10)$$

та знайти оцінку величини енергії активації для процесу абсорбції водню з поверхні у об'єм зразку сплаву, яка складає $E_a=0,6$ еВ.

Для детального дослідження десорбції були проведені експерименти, які поєднують застосування ВІМС та методу TPD\TDS. Зразок підігрівався до температури 473 К для більш ефективного поглинання водню та витримувався протягом 170 секунд при підвищеному парціальному тиску водню у камері. Після закінчення експозицій підігрів зразка вимикався і зразок охолоджувався 5 хвилин. Густина струму ПІ була встановлена у $0,01 \times j_{\text{ном}}$ для мінімізації розпилення протягом експозиції та охолодження. Потім вмикалася звичайна густина струму ПІ і зразок нагрівався із лінійним підвищенням температури зі швидкістю 1,45 К/с до температури 1167 К, яка надалі підтримувалася постійною ще протягом 10 хвилин. Одночасно з нагріванням зразка записувалася $I_{\text{ВІ}} \text{ } ^{92}\text{ZrH}^+$ для контролю концентрації водню на поверхні зразка, а також парціальний тиск водню у камері зразка для контролю кількості водню, що десорбується. Виміряні залежності наведено на Рис. 4.16.

Як видно з результатів вимірювань, помітна десорбція починається від температури 900 К без попередньої експозиції та від температур 700-500 К, в залежності від величини експозиції. Як величини кількості водню, що десорбується, так і величини концентрації водню на поверхні сплаву на протязі десорбції збільшуються зі збільшенням експозиції. Протягом десорбції концентрація водню на поверхні зменшується, але для більших величин експозиції таке зменшення відбувається при більших температурах. У діапазонах часу та температури, які відповідають найбільшій швидкості десорбції водню зі зразка (найбільшим величинам тиску на Рис. 4.16б), концентрація водню на поверхні помітно нижча за початкову для кожної експозиції. Це вказує на те, що етап десорбції молекул водню з поверхні у таких умовах є не основним чинником, що обмежує підсумкову швидкість десорбції водню зі зразка.

При знехтуванні впливом розпилення для концентрації водню на поверхні (якщо вона не наближена до насичення) в умовах динамічної рівноваги між відтоком водню з поверхні у вакуум, за рахунок рекомбінаційної десорбції, та притоком водню на поверхню, за рахунок дифузії з об'єму, має виконуватися співвідношення:

$$b\theta^2 = R \approx p\{H_2\} \quad , \quad (4.11)$$

де b - константа швидкості рекомбінаційної десорбції, R - швидкість десорбції з поверхні, яка спричиняє внесок до парціального тиску водню у камері, у яку водень десорбується зі зразка і з якої достатньо швидко відкачується вакуумними насосами. За таких умов з цього виразу можна визначити, що константа швидкості десорбції є пропорційною відношенню тиску, спричиненого воднем, що десорбується, до квадрату концентрації водню на поверхні:

$$b \approx \frac{p\{H_2\}}{\theta^2} \quad . \quad (4.12)$$

Користуючись зв'язком залежностей тиску водню, що десорбується, (Рис. 4.16) та $I\{^{92}\text{ZrH}^+\}$ (як міри концентрації водню на поверхні зразку) із часом та температурою, на Рис. 4.17 побудовано залежності відношення тиску десорбованого водню до квадрату $I\{^{92}\text{ZrH}^+\}$. Збіг залежностей при підвищенні температури свідчить, що співвідношення (4.12) дійсно виконується: тобто концентрація водню на поверхні визначається відношенням швидкості дифузії водню з об'єму зразка до поверхні та швидкістю десорбції з поверхні. Більш високі значення для залежностей 0-2 на Рис. 4.17 при низьких температурах, скоріш за все обумовлені зменшенням концентрації водню на поверхні за рахунок розпилення та абсорбції у об'єм зразка.

На Рис. 4.17б наведено залежність відношення тиску водню, що десорбується до величини квадрату інтенсивності емісії $I\{^{92}\text{ZrH}^+\}$, від величини $1/T$. При температурах вище ~ 650 К залежності 3-6 відповідають прямій лінії у логарифмічному масштабі, нахил якої відповідає величині енергії активації десорбції з поверхні (за виразом (4.3)) $E_a=1,85$ еВ.

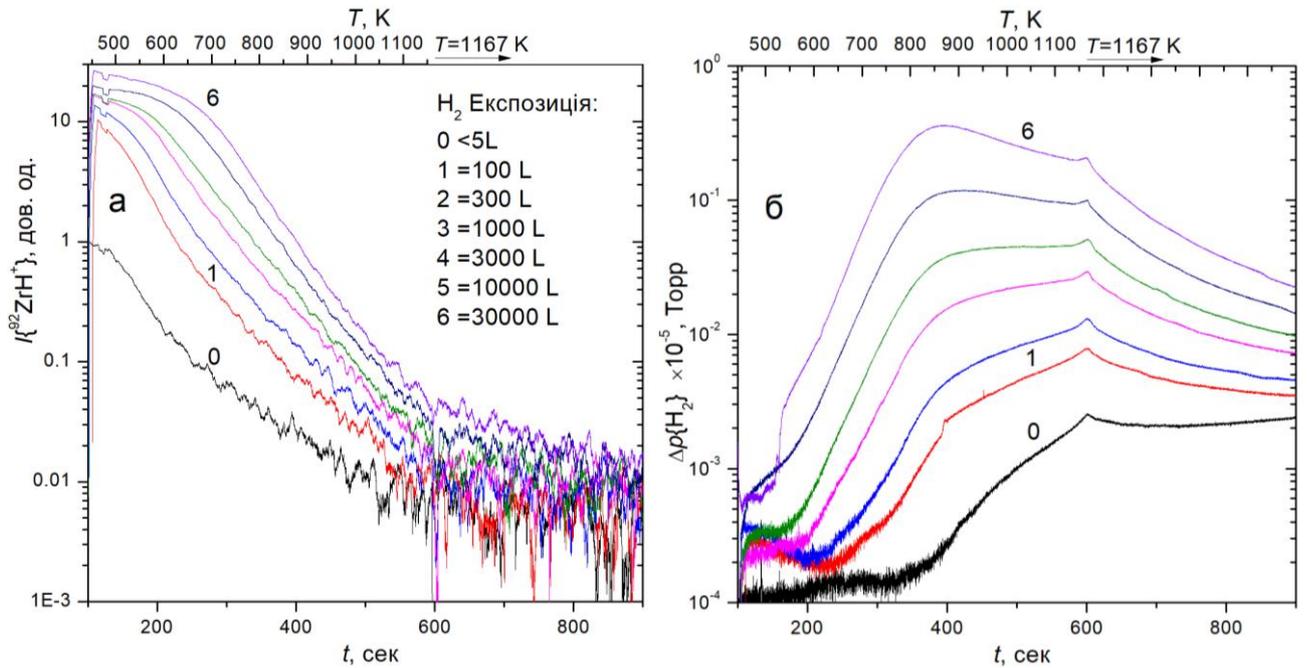


Рис. 4.16 Залежності інтенсивності емісії $^{92}\text{ZrH}^+$ від часу (а), та залежності парціального тиску водню у камері зразка (б) від часу протягом нагрівання та десорбції водню зі зразка сплаву Zr_2Fe , $j_p = j_{\text{ном}}$. Залежності $I\{^{92}\text{ZrH}^+\}$ згладжено фільтром ковзного середнього з розміром вікна 8 секунд, а із залежностей тиску водню вилучено фонові величини тиску водню у камері виміряні перед початком нагрівання зразка.

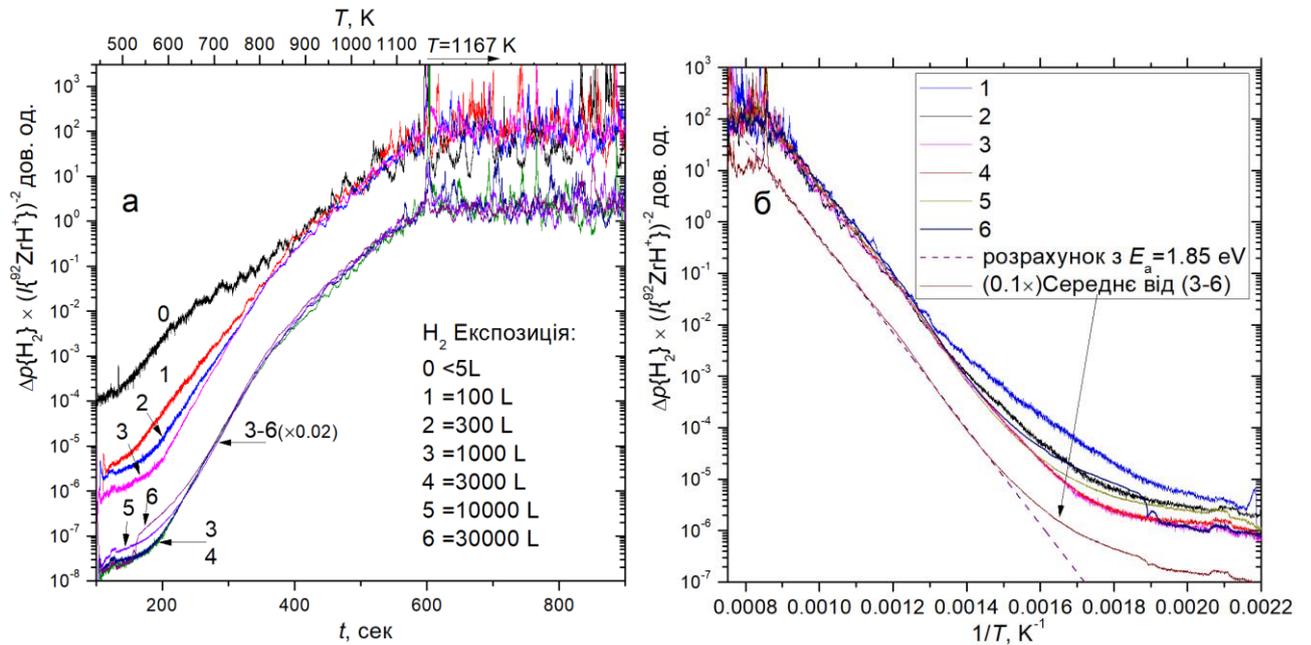


Рис. 4.17 Залежності відношення величин тиску водню, що десорбується зі зразка Zr_2Fe до квадрату $I\{^{92}\text{ZrH}^+\}$, а – від часу, б – від величини зворотної температури зразка.

4.4. Процеси взаємодії водню зі сплавом LaNi_5

Результати вимірювань, проведених за тою ж методикою як і експерименти з TiFe (Рис. 4.6), для зразка сплаву LaNi_5 наведені на Рис. 4.18. Ці результати показують, що взаємодія водню з поверхнею зразка LaNi_5 , за якісними характеристиками, відбувається аналогічно до сплаву TiFe : З підвищенням температури від ~ 300 до ~ 400 К змінюється динаміка встановлення рівноважної концентрації водню на поверхні, однак її рівноважна величина залишається практично незмінною. На етапі розпилення, швидкість, з якою поверхня звільнюється від водню, також залежить від температури у діапазоні $300\div 400$ К. Це, аналогічно до TiFe , вказує на наявність підповерхневих станів до яких водень потрапляє з поверхні за рахунок температурно стимульованої міграції, із активаційним бар'єром що ефективно долається воднем при температурі вище ~ 350 К. Судячи зі зміни нахилу кривих залежностей на початку адсорбції (Рис. 4.18а) від температури 313 К до 400 К, відношення кількості підповерхневих станів водню до кількості поверхневих хемосорбційних є більшим ніж було для зразка сплаву TiFe . З підвищенням температури вище 400 К рівноважна концентрація на поверхні зменшується (а далі зменшується і у підповерхневих станах) завдяки активізації процесу десорбції водню з поверхні.

Завдяки високим виходам негативних поліатомних ВІ для LaNi_5 можливо вимірювання залежностей $I_{\text{ВІ}}$ від часу адсорбції та часу розпилення різних ВВІ, що мають різні залежності виходів від концентрації водню та порівняти їх $I_{\text{ВІ}}$ протягом абсорбції та розпилення. Залежності $I_{\text{ВІ}}$ від часу аналогічні залежностям на Рис. 4.18 були виміряні для іонів $^{58}\text{Ni}_2\text{H}^-$ ($m/z=117$) та для суми $I_{\text{ВІ}}\ ^{58}\text{NiH}_2^-$ і $^{60}\text{Ni}^-$ ($m/z=60$), при температурах зразка 320 та 395 К та за однакової j_p , при адсорбції і розпиленні. Форма залежностей $I_{\text{ВІ}}$ від часу, як протягом адсорбції так і протягом розпилення, відрізняється при цих температурах через ефекти міграції водню під поверхню, однак взаємовідношення інтенсивностей різних ВІ при цьому однакові при адсорбції та при розпиленні, відповідно до Рис. 4.19, де побудовані взаємозалежності $I_{\text{ВІ}}$ узяті з однакових відрізків часу з моменту початку адсорбції або розпилення.

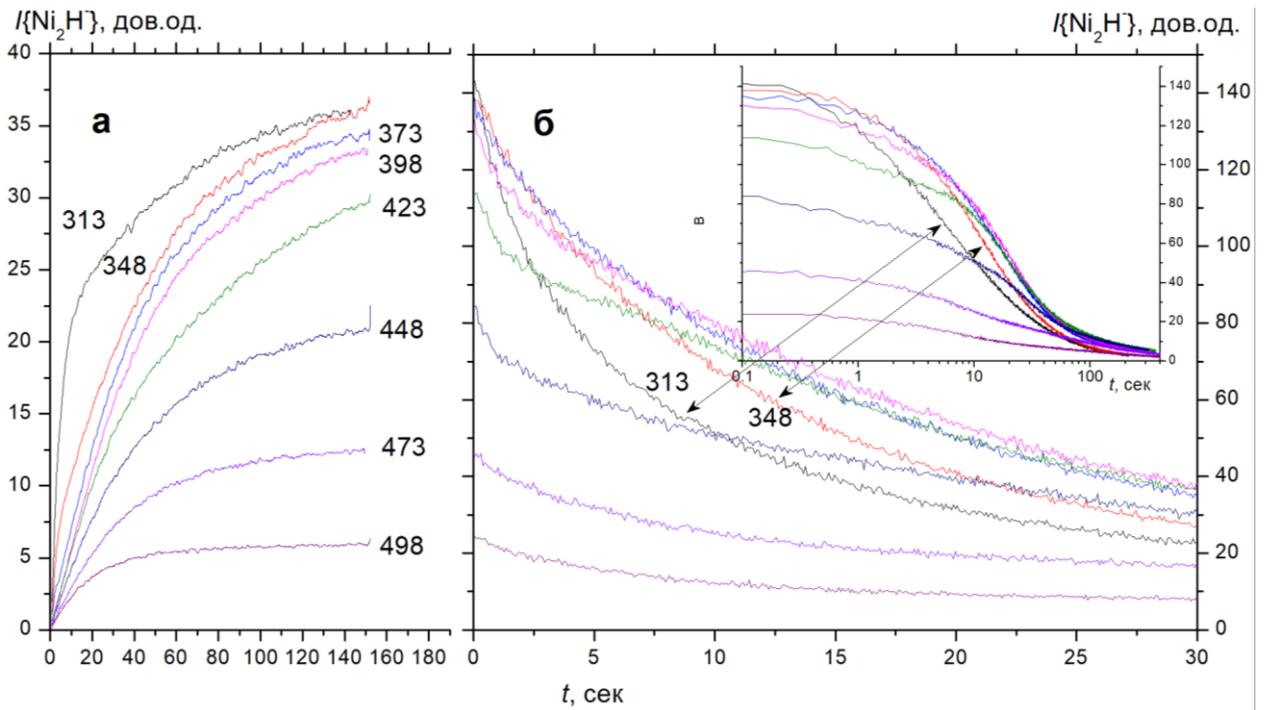


Рис. 4.18 Залежності інтенсивності емісії $^{58}\text{Ni}_2\text{H}^-$ **а** – у процесі експозиції зразка LaNi_5 при підвищеному парціальному тиску водню $p\{\text{H}_2\} = 1.3 \times 10^{-6}$ Торр, **б** – у процесі розпилення поверхневого шару після відкачування водню, $j_p = 0.2 \times j_{\text{ном}}$ для **а**; та $j_p = j_{\text{ном}}$ для **б**.

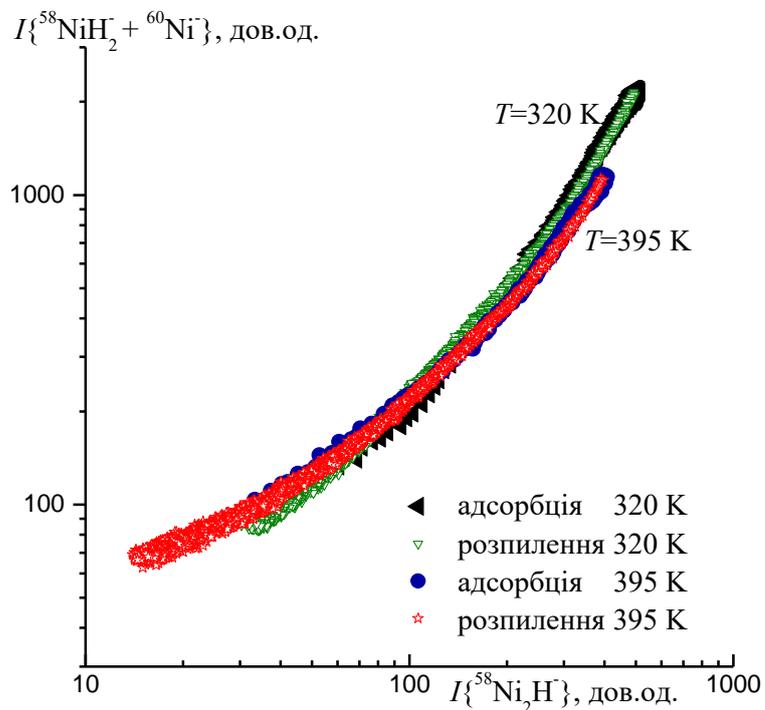


Рис. 4.19 Кореляції інтенсивності емісії $\text{VI Ni}_2\text{H}^-$ ($m/z=117$) та суми інтенсивності емісії $\text{VI } ^{60}\text{Ni}^-$ і $^{58}\text{NiH}_2^-$ ($m/z=60$) у процесі експозиції зразка LaNi_5 при підвищеному парціальному тиску і в процесі розпилення поверхневого шару після відкачування водню.

Як видно з Рис. 4.19 взаємозалежності інтенсивностей не змінюються від того адсорбція чи розпилення є основним процесом, що спричиняє зміни концентрації та виходів. Отримані результати засвідчують, що виходи ВІ практично залежать лише від концентрації водню на поверхні не тільки за умови досягнення постійної рівноважної величини концентрації, але також і під час змін концентрації.

4.5. Процеси взаємодії водню зі сплавом $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$

Результати експериментів аналогічних до експериментів на Рис. 4.6 зі сплавом TiFe, та Рис. 4.18 зі сплавом $LaNi_5$, для зразка сплаву $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$ наведені Рис. 4.20. Отримані результати показують, що загальна картина взаємодії водню з поверхнею зразка цього сплаву, за якісними характеристиками, більш наближена до сплавів TiFe та $LaNi_5$ ніж до сплаву Zr_2Fe .

З підвищенням температури до ~ 400 К рівноважна величина концентрації водню на поверхні залишається практично незмінною, однак, на відміну від сплавів TiFe та $LaNi_5$, динаміка встановлення рівноважної концентрації при адсорбції, а також динаміка розпилення не відрізняються при температурах менше 400 К. Через практичну відсутність впливу температури на адсорбцію від 320 до 400 К, з залежностей при адсорбції (Рис. 4.20а) не можна однозначно визначити наявність чи відсутність підповерхневих станів водню, однак величини характерного часу видалення водню для температур 320-420 К (Рис. 4.20б) складають приблизно 25-30 секунд, що значно більше характерного часу розпилення одного моношару (величина характерного часу видалення водню при малих експозиціях для $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$ складала $\sim 4-5$ секунд) і досить близько до аналогічних величин для сплавів TiFe та $LaNi_5$, для яких міграція до підповерхневих станів була наявною. Таким чином, підповерхневі стани водню також присутні і для даного сплаву, однак активаційний бар'єр для дифузії водню з поверхні у такі у підповерхневі стани нижчий ніж для сплавів TiFe та $LaNi_5$, і водень розподіляється між поверхневими хемосорбційними та

підповерхневими станами досить швидко вже при температурі 320 К, а подальше підвищення температури вже не впливає на динаміку розподілу водню між станами при адсорбції чи при розпиленні.

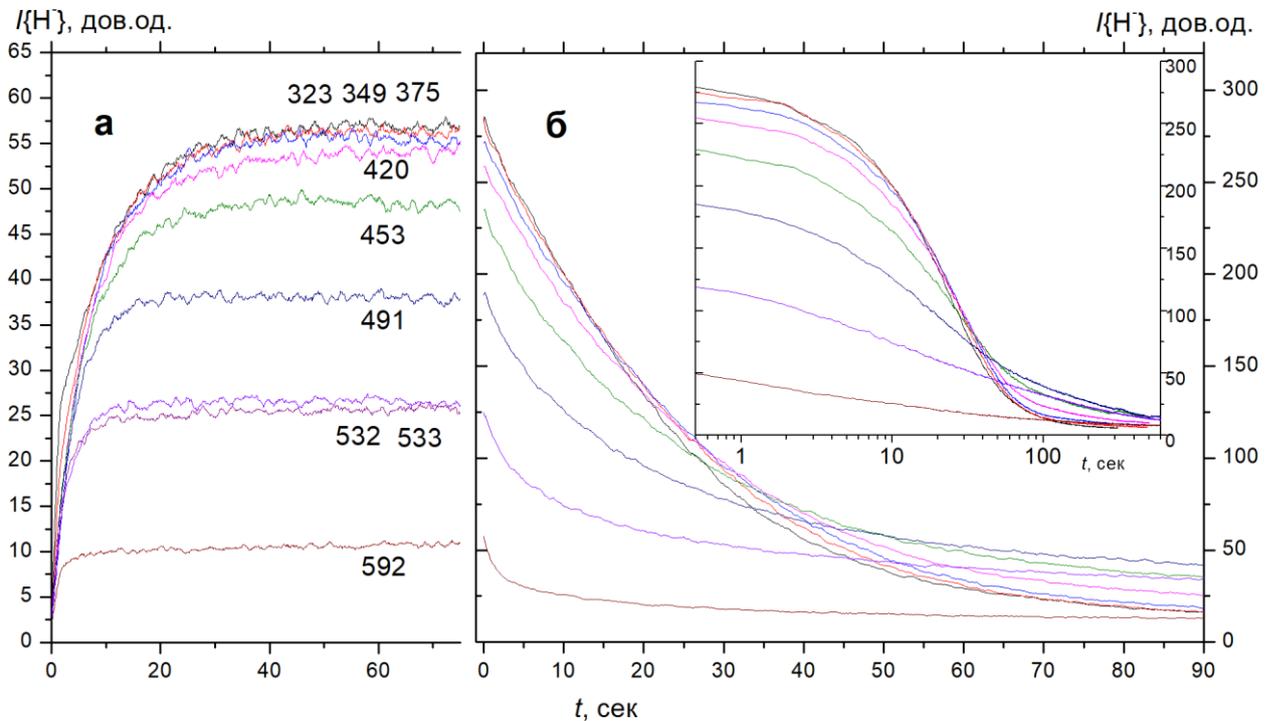


Рис. 4.20 Залежності інтенсивності емісії ВІ Н⁺ **а** – у процесі експозиції зразка $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$ при підвищеному тиску водню $p(H_2) = 3.4 \times 10^{-6}$ Торр, і **б** – у процесі розпилення поверхневого шару після відкачування водню, $j_p = 0.2 \times j_{ном}$ для **а**; $j_p = j_{ном}$ для **б**. Криві залежностей згладжено фільтром ковзного середнього з розміром вікна дві секунди для кращої розбірливості.

З підвищенням температури вище 420 К, на Рис. 4.20б з'являються потенційні ознаки дифузії водню до об'єму сплаву: залежності при розпиленні стають більш розтягнутими у часі (100 сек та більше), однак на Рис. 4.20а у тому ж діапазоні температур практично немає повільних змін концентрації, які були обумовлені дифузією до об'єму у випадку сплаву Zr_2Fe (Рис. 4.14а), окрім цього спроби здійснення експериментів з адсорбції та десорбції водню із зразком даного сплаву показали, що навіть при величині експозиції у водні у 10000 Ленгмюр при 450 К, ні значної адсорбції, ні послідууючої десорбції, порівняно з іншими дослідженими сплавами цирконію, при нагріванні зразка

$Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$, не відбувалося. Із підвищенням температури вище 450 К зменшення рівноважної концентрації (Рис. 4.20а) та пришвидшення видалення водню на Рис. 4.20б здебільшого обумовлене процесом рекомбінаційної десорбції водню з поверхні сплаву, оскільки залежності $I_{ВВІ}$ від температури для сплаву $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$ (Рис. 3.30, 3.31) досить близькі до аналогічних залежностей для сплаву $TiFe$ (Рис. 3.4).

4.6. Процеси взаємодії водню зі сплавом $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$

На Рис. 4.21 наведено залежності $I_{ВВІ}$ V_2H^+ від часу, протягом експозиції при різних парціальних тисках водню, а також при розпиленні, за методикою подібною до експерименту з Рис. 4.5. Залежності на Рис. 4.21 певною мірою подібні до результатів для сплаву Zr_2Fe . Встановлення динамічної рівноваги між адсорбцією та розпиленням не відбувається у повній мірі, через недостатність часу у 300 секунд для формування достатньо глибокого дифузійного профілю, щоб можна було знехтувати подальшим відтоком водню від поверхні у об'єм. Більш значна залежність величини інтенсивності, що відповідає рівноважній концентрації водню, від величини тиску водню на Рис. 4.21а частково обумовлена тим, що виходи іонів V_2H^+ більш значно залежать від концентрації, ніж виходи іонів H^- при високій концентрації водню на поверхні (див. Рис. 3.13 Рис. 3.14). Як і для сплаву Zr_2Fe , залежності при розпиленні (Рис. 4.21б) свідчать, що після адсорбції водень не тільки заповнює поверхневі хемосорбційні стани та лімітовану кількість підповерхневих станів, а до того ж у помітній кількості дифундує до об'єму зразка, тобто сплав $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$ проявляє геттерні властивості стосовно водню. Частка водню, що дифундує до об'єму у даних умовах є дещо більшою ніж для сплаву Zr_2Fe , оскільки характерний час видалення водню десь у 2-3 рази більший для сплаву $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$ (Рис. 4.21б) порівнюючи зі сплавом Zr_2Fe (Рис. 4.13б). На Рис. 4.22 наведено залежності інтенсивності емісії V_2H^+ від часу, протягом експозиції при різних температурах зразка, за методикою подібною до експерименту з Рис. 4.14. Залежності на Рис. 4.22 загалом подібні до результатів для сплаву Zr_2Fe , і свідчать про збільшення швидкості дифузії водню з поверхні до об'єму зі збільшенням глибини

проникнення водню та розширенням дифузійного профілю зі збільшенням температури зразка. На Рис. 4.22в також наведено зміни парціального тиску водню у камері зі зразком при відпалюванні зразка після вимірювань з Рис. 4.22б, обумовленні десорбцією водню зі зразка. Підвищення («пік») тиску водню при відпалі зразка, яке є пропорційним кількості водню, що десорбується, значно зростає зі збільшенням температури експозиції зразка у водні, що вказує на значне збільшення ефективності поглинання водню сплавом $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$ при збільшенні температури у діапазоні $\sim 300-530$ К.

Для дослідження десорбції були проведені експерименти, які поєднують застосування ВІМС та методу температурно програмованої десорбції. Зразок витримувався протягом 400 секунд при підвищеному парціальному тиску водню у камері у діапазоні величин експозиції $\sim 10-13000$ Ленгмюр при температурі зразка ~ 300 К. Щільність струму III була встановлена у $0,01 \times j_{\text{ном}}$ для мінімізації розпилення протягом експозиції. Після закінчення експозицій зразок ще протягом часу 300 секунд знаходився при залишковому тиску водню. Потім вмикалася номінальна щільність струму III і зразок нагрівався із лінійним підвищенням температури зі швидкістю 1,45 К/с до температури 1010 К, яка надалі підтримувалася постійною ще протягом ~ 8 хвилин. Одночасно з нагріванням зразка записувалася $I_{\text{ВІ}}$, а також парціальний тиск водню у камері зразка для контролю кількості водню, що десорбується. Виміряні залежності наведено на Рис. 4.23. Для контролю за концентрацією водню на поверхні зразка при вимірюванні було обрано іони V_2H^+ через високу інтенсивність їх емісії, порівнюючи з іншими позитивними ВВІ. Однак як з'ясувалося при аналізі результатів вимірювань, іони V_2H^+ не є кращим вибором при проведенні таких вимірювань. Хоча зниження інтенсивності (залежності a-f) з підвищенням температури, як і у випадку сплаву Zr_2Fe , відповідає зниженню концентрації водню на поверхні зразка, при наближенні до максимальної температури залежності $I_{\text{ВІ}}$ збігаються і вже не відображають подальших змін концентрації водню, через підкладку ВІ $^{91}ZrC^+$ або інших ВІ до вимірюваної $I_{\text{ВІ}} V_2H^+$ ($m/z=103$), тоді як зміни інтенсивності емісії додатково виміряні для $^{92}ZrH^+$ після

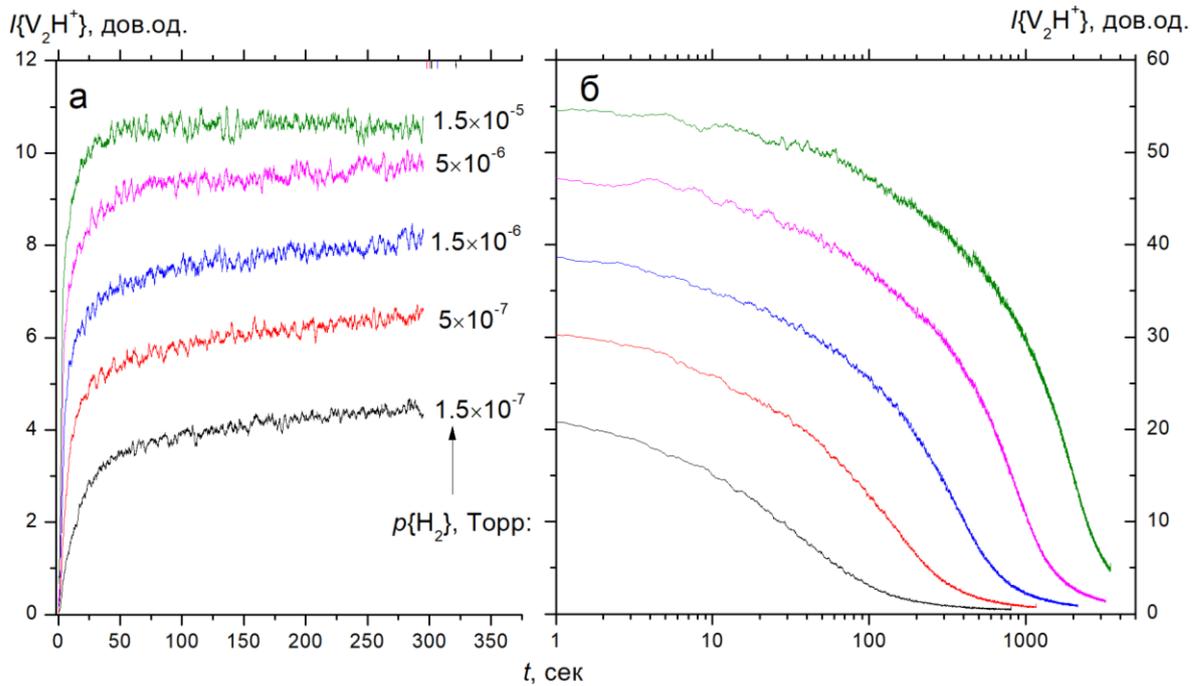


Рис. 4.21 Залежності інтенсивності емісії $^{51}\text{V}_2\text{H}^+$ від часу **а** – у процесі експозиції зразка $\text{Zr}(\text{V}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2$ при підвищеному парціальному тиску водню, і **б** – у процесі розпилення після відкачування водню. $T=310$ К, $j_p=0.2 \times j_{\text{ном}}$ для **а**; та $j_p=j_{\text{ном}}$ для **б**. Криві залежностей згладжено фільтром ковзного середнього з розміром вікна дві секунди для кращої розбірливості.

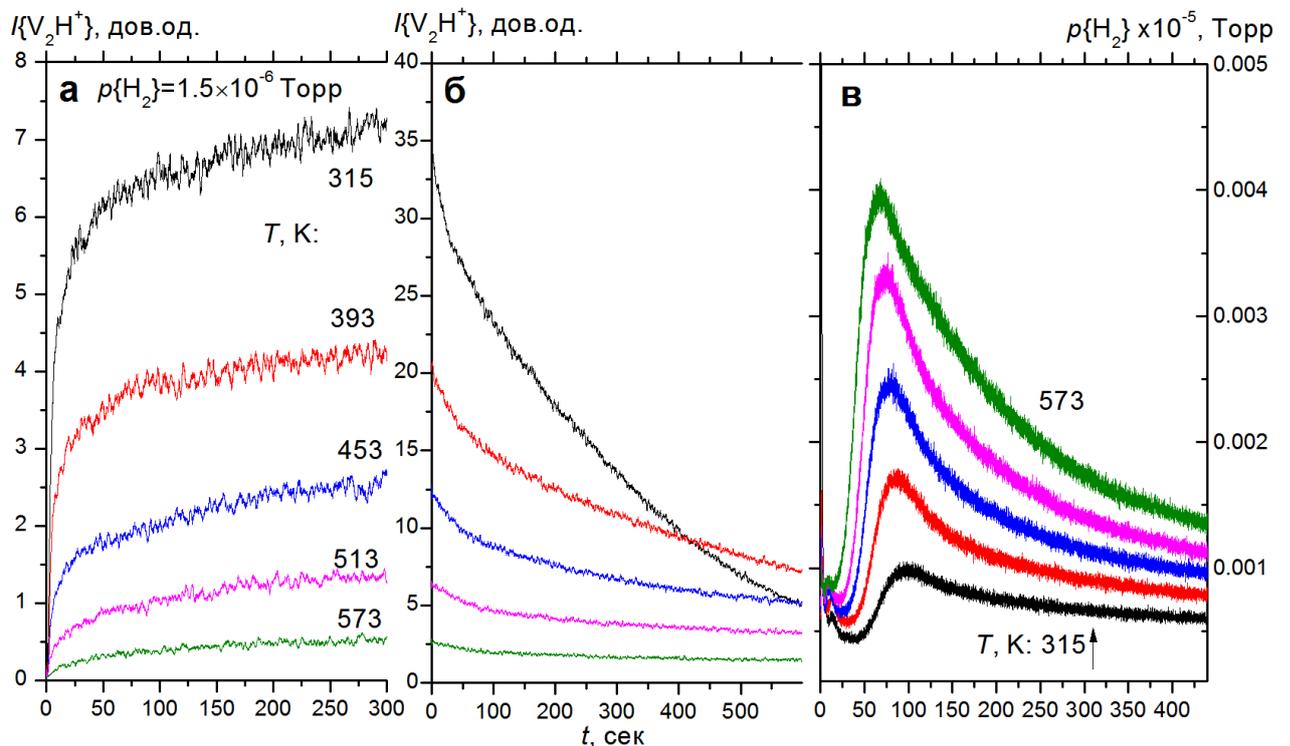


Рис. 4.22 Залежності інтенсивності емісії $^{51}\text{V}_2\text{H}^+$ від часу **а** – у процесі експозиції зразка $\text{Zr}(\text{V}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2$ при підвищеному тиску водню, і **б** – у процесі розпилення після відкачування водню, $j_p=0.2 \times j_{\text{ном}}$ для **а**; та $j_p=j_{\text{ном}}$ для **б**. Криві залежностей інтенсивностей **ВІ** згладжено фільтром ковзного середнього з розміром вікна дві секунди. **в** – залежності парціального тиску водню від часу при відпалі зразка.

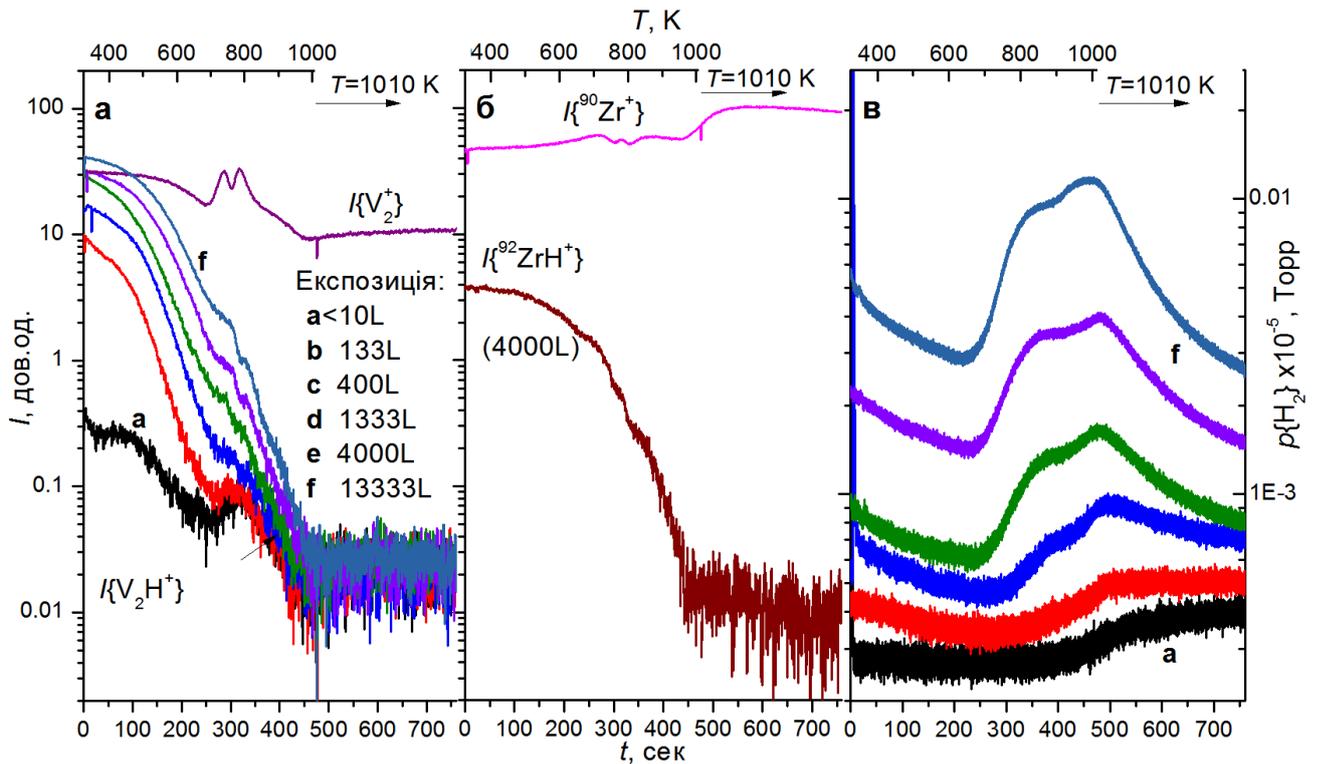


Рис. 4.23. Залежності інтенсивності емісії ВІ (а,б) та залежності парціального тиску водню у камері зразка $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$ (в) від часу протягом нагрівання і десорбції водню зі зразка, $j_p = j_{ном}$. Залежності інтенсивності емісії ВІ заглажено фільтром ковзного середнього з розміром вікна 8 секунд.

експозиції в 4000 Ленгмюр) приблизно відповідають очікуваним змінам концентрації водню на поверхні за таких умов. Окрім цього, з підвищенням температури спостерігаються зміни виходів іонів V_2^+ (а також Zr^+ при таких вимірюваннях), що позначається на інтенсивностях V_2H^+ та $^{92}ZrH^+$: Це означає, що зміни інтенсивностей цих іонів у такому випадку не можна напряму співвідносити лише змінам концентрації водню на поверхні. Досить значні зміни інтенсивностей V_2^+ та Zr^+ при температурах вище 600 К не можна зв'язати із впливом водню адже його концентрація занизька при температурах вище 600 К, тому ці зміни відповідають змінам співвідношення кількостей металів, у поверхневому шарі сплаву, зокрема зменшенню кількості ванадію та збільшенню кількості цирконію, що найбільшою мірою проявляється при температурі вище 800 К. Такі зміни відбуваються практично незалежно від наявності та величини попередньої експозиції зразка у водні, і це може вплинути на характеристики процесів десорбції водню з поверхні. Через вищезазначені

чинники, з'ясування характеристик десорбції водню зі зразку даного сплаву за методиками застосованими з попередньо розглянутими зразками доволі обмежено. Тим не менш, із співставлення температури зразка до залежностей парціального тиску десорбованого водню, можна зробити висновок, що значна десорбція водню зі сплаву $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$ відбувається при температурах вище 600 К, що відповідає значному зменшенню $I_{ВВ1}$ (Рис. 3.15) у вимірюваннях проведених в умовах стаціонарної динамічної рівноваги при підвищеному парціальному тиску водню у камері зразка.

4.7. Процеси взаємодії водню зі сплавом $Zr_{65}V_{30}Ti_5$

На Рис. 4.24 наведено залежності $I_{В1} H$ від часу, протягом експозиції при різних парціальних тисках водню, а також при розпиленні, за методикою подібною до експерименту з Рис. 4.5. Залежності на Рис. 4.24 якісно схожі із результатами аналогічних вимірювань для сплавів Zr_2Fe та $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$, але при цьому загалом є більш складними для даного сплаву. Як відсутність встановлення динамічної рівноваги між адсорбцією та розпиленням за час експерименту на Рис. 4.24а, так і значне збільшення часу розпилення на Рис. 4.24б із збільшенням тиску свідчать про досить значну дифузію водню до об'єму зразка і наявності у сплав $Zr_{65}V_{30}Ti_5$ геттерних властивостей щодо водню. Відмінністю від попередніх геттерних сплавів, є збільшення проявів дифузії з підвищенням тиску водню, одним з яких є повільне рівномірне підвищення $I_{ВВ1}$ протягом усього часу експозиції. Більш комплексна поведінка залежностей на Рис. 4.24 пов'язана ще й з гетерогенністю фазового складу досліджуваного зразка, адже $I_{В1} H$ складається із декількох парціальних компонент, які відповідають ділянкам поверхні різних фаз присутніх у сплаві, які дещо по різному взаємодіють із воднем.

На Рис. 4.25 наведено залежності $I_{В1} H$ від часу, протягом експозиції при різних температурах зразка за методикою подібною до експерименту з Рис. 4.14. Зниження інтенсивностей на Рис. 4.25а та 4.25б зі збільшенням температури спостерігається як і для розглянутих раніше геттерних сплавів. Також зі збільшенням температури зменшується відносна величина зменшення

інтенсивності протягом часу розпилення, що вказує на збільшення глибини розповсюдження водню у об'єм сплаву зі збільшенням температури зразка. Залежності парціального тиску водню при відпалі зразка (Рис. 4.25в) також свідчать про зростання кількості поглинутого водню та, відповідно, ефективності поглинання.

Для дослідження десорбції, зразок сплаву $Zr_{65}V_{30}Ti_5$ витримувався протягом 400 секунд при підвищеному парціальному тиску водню у камері у діапазоні величин експозиції $\sim 10-13000$ Ленгмюр при температурі зразка ~ 300 К. Щільність струму Π була установлена у $0,01 \times j_{ном}$ для мінімізації розпилення протягом експозиції. Після закінчення експозицій зразок ще протягом 200 секунд знаходився при залишковому тиску водню. Потім вмикалася номінальна щільність струму Π і зразок нагрівався із лінійним підвищенням температури зі швидкістю $1,45$ К/с до температури 1028 К яка надалі підтримувалася постійною ще протягом ~ 8 хвилин. Одночасно з нагріванням зразка записувалася $I_{VI} Vn^+$, а також парціальний тиск водню у камері зразка для контролю кількості водню що десорбується. Виміряні залежності наведено на Рис. 4.26.

Для контролю за концентрацією водню на поверхні зразка при вимірюванні використовувалися іони Vn^+ . І як і для зразку $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$ при наближенні до максимальної температури залежності інтенсивності емісії збігаються до фіксованого значення ~ 0.01 дов. од. і вже не відображають подальших змін концентрації водню. Окрім цього зміни інтенсивності V^+ також спостерігаються при вимірюваннях, хоча величина таких змін менш значна для іонів V^+ і не настільки сильно позначається на інтенсивностях Vn^+ у випадку даного сплаву. Через наявність декількох складових типів поверхні, за зниженням інтенсивності лише іонів Vn^+ на Рис. 4.26. не можна зробити висновок, що концентрація водню у тих же умовах знижуються і на інших типах поверхні, зокрема на поверхні фази Zr-Ti. Дані на Рис. 4.26 на жаль не дозволяють зв'язати залежності парціального тиску водню, що десорбується зі зразка (Рис. 4.26б) із інтенсивностями емісії іонів Vn^+ виміряних одночасно з десорбцією у такий спосіб як у випадку сплаву Zr_2Fe , насамперед через те, що тиск водню є

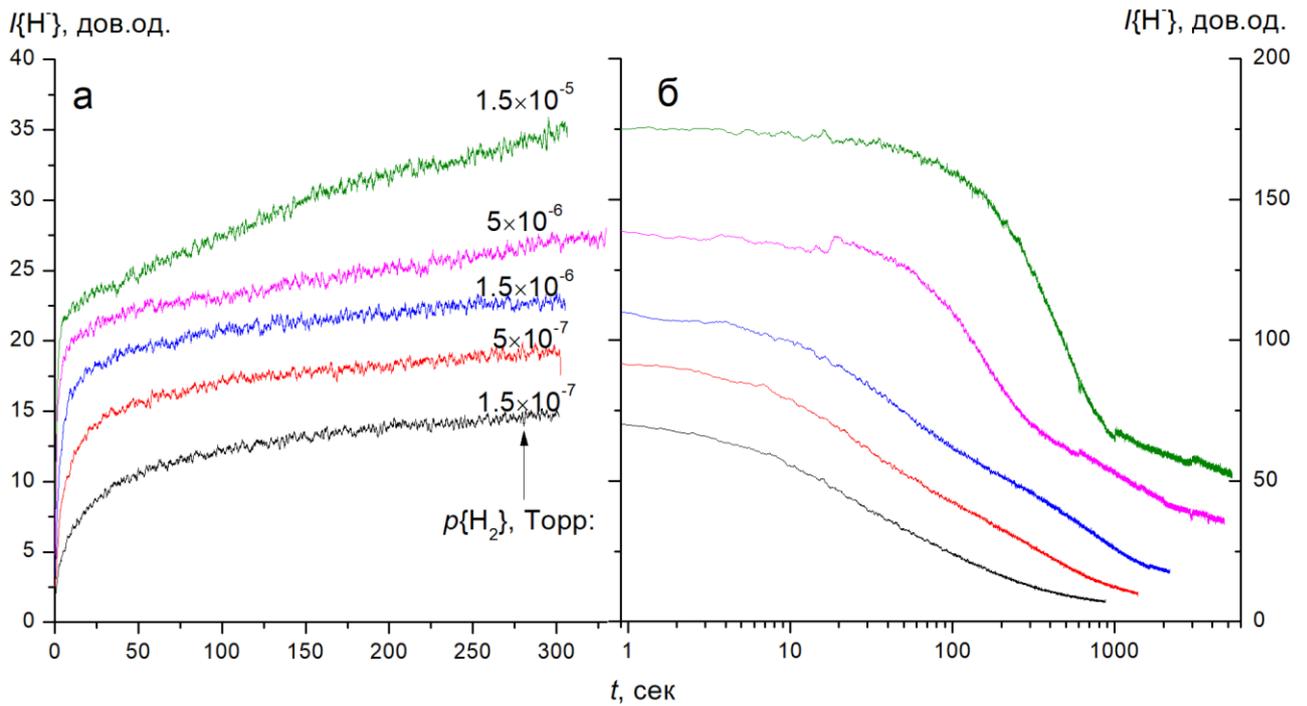


Рис. 4.24 Залежності інтенсивності емісії H^- від часу **а** – у процесі експозиції зразка $Zr_{65}V_{30}Ti_5$ при підвищеному тиску водню, і **б** – у процесі розпилення після відкачування водню. $T \sim 310$ К, $j_p = 0.2 \times j_{ном}$ для **а**; та $j_p = j_{ном}$ для **б**. Криві залежностей згладжено фільтром ковзного середнього з розміром вікна 2 сек.

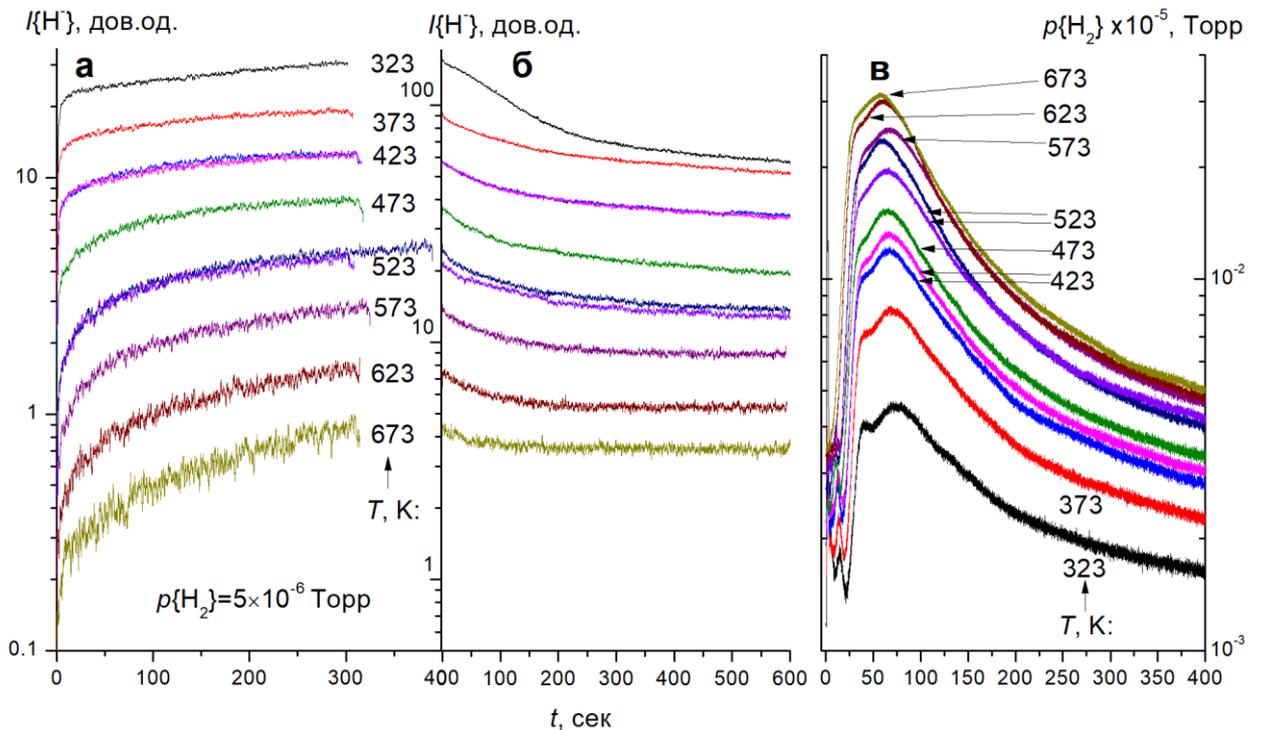


Рис. 4.25 Залежності інтенсивності емісії H^- від часу **а** – у процесі експозиції зразка $Zr_{65}V_{30}Ti_5$ при підвищеному тиску водню, і **б** – у процесі розпилення після відкачування водню, $j_p = 0.2 \times j_{ном}$ для **а**; та $j_p = j_{ном}$ для **б**. Криві залежностей інтенсивностей H^- згладжено фільтром ковзного середнього з розміром вікна дві секунди. **в** – залежності парціального тиску водню від часу при відпалі зразка.

індикатором десорбції зі зразка у цілому, тоді як ВВІ VH^+ відповідають лише поверхні фази $(Zr-Ti)V_2$, а також через відсутність залежності інтенсивностей емісії іонів VH^+ від змін експериментальних умов при досягненні величини інтенсивності ~ 0.01 дов.од. на Рис. 4.26а, що обумовлено інтерференцією з неідентифікованим типом ВІ з $m/z=52$, та варіацію складу поверхні і виходів ВІ не пов'язану з воднем аналогічно до сплаву $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$.

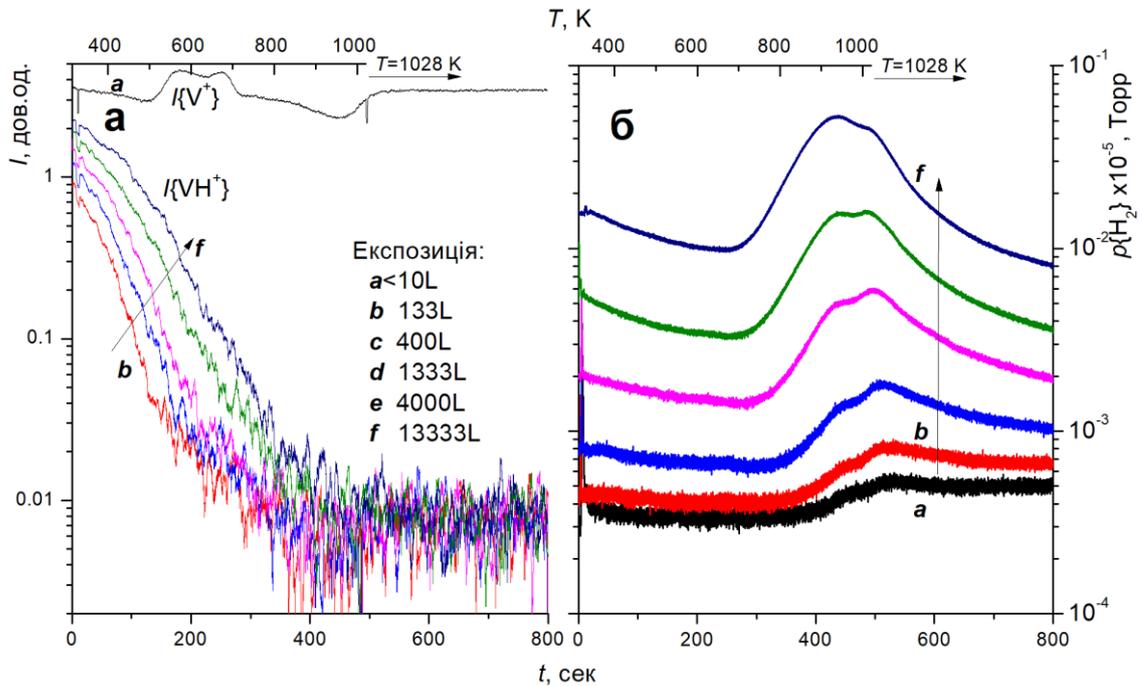


Рис. 4.26. Залежності інтенсивності емісії ВІ (а), та залежності парціального тиску водню у камері зразка (б) від часу протягом нагрівання зразка і десорбції водню зі сплаву $Zr_{65}V_{30}Ti_5$, $j_p = j_{ном}$. Залежності інтенсивності емісії ВІ згладжено фільтром ковзного середнього з розміром вікна 8 секунд.

З результатів на Рис. 4.26б можна визначити, що помітна десорбція водню зі зразку сплаву $Zr_{65}V_{30}Ti_5$ спостерігається при температурах вище 700 К, що корелює зі значним зниженнями $I_{ВВІ}$ усіх типів вище 700 К на Рис. 3.22, однак не корелює зі зниженням $I_{ВВІ}$ з ванадієм на на Рис. 3.22 та 3.23 у інтервалі температур 450-500 К.

4.8. Загальні закономірності взаємодії водню з дослідженими сплавами

Зменшення нахилу залежностей $I_{ВВІ}$ від тиску, (Розділ 3) пов'язане з наближенням до насичення поверхні воднем, для сплаву $LaNi_5$ відповідало діапазону тиску водню $(2 - 8) \times 10^{-6}$ Торр, а для інших досліджених сплавів -

діапазону 2×10^{-7} - 2×10^{-6} Торр. З урахуванням співвідношень швидкостей розпилення зразків (Таблиця 2.1) та оцінок імовірності прилипання (хемосорбції), зроблених для TiFe (Рис. 4.11), це відповідає величинам імовірності прилипання порядку 10^{-2} – 10^{-1} . Такі величини імовірності прилипання відповідають діапазону їх типових величин для металів, на поверхні яких молекули водню дисоціюють без значного активаційного бар'єру [285].

Для сплавів TiFe та $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$ практично немає впливу температури на $I_{\text{ВВІ}}$ у діапазоні температур ~ 300 - 450 К, відповідно до залежностей від температури виміряних при підвищеному парціальному тиску водню у камері (Рис. 3.4 Рис. 3.30), а для сплаву TiFe також немає різниці між залежностями від парціального тиску водню, виміряними при різних температурах (Рис. 3.5) до ~ 500 К при невеликих тисках водню. Цей результат дозволяє зробити висновок, що імовірність прилипання та дисоціації молекул водню, тобто імовірність хемосорбції, є незалежною від температури за таких умов для цих сплавів. Для інших сплавів експериментальні дані не надають можливості зробити однозначний висновок щодо впливу температури на імовірність прилипання, через присутність інших температурно-стимульованих процесів вже трохи вище кімнатної температури, зокрема абсорбції водню до об'єму сплавів Zr_2Fe , $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$, $Zr_{65}V_{30}Ti_5$, або десорбції водню з ділянок поверхні, які відповідають нікелю (Рис. 3.41) у складі зразка сплаву $LaNi_5$. Серед ВВІ розпилених з поверхні зразка $LaNi_5$ є такі, для яких немає залежності інтенсивностей від температури у діапазоні 300 - 400 К на Рис. 3.38 та Рис. 3.39 зокрема для більшості водневмісних НВІ, але є і такі ВВІ, що змінюють інтенсивності у цьому діапазоні температур. Тобто, у складі поверхні зразка $LaNi_5$ є ділянки поверхні на якій імовірність хемосорбції водню є незалежною від температури, а є і такі ділянки для яких визначити це неможливо лише із отриманих результатів.

На Рис. 4.27 наведено порівняння залежностей $I_{\text{ВВІ}}$ від температури зразка при підвищеному парціальному тиску водню у камері, для сплавів $LaNi_5$, $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$ та TiFe.

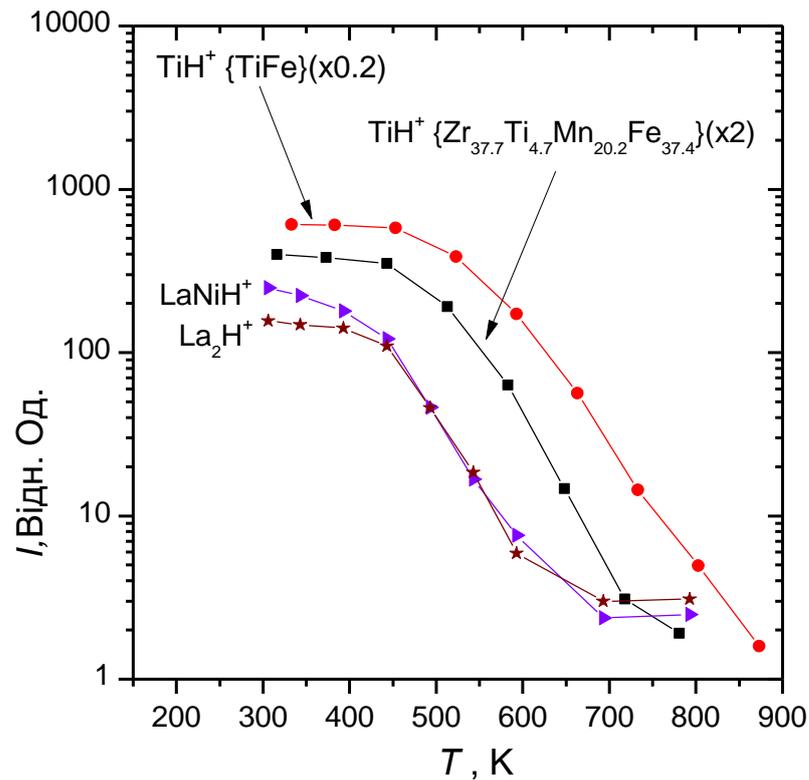


Рис. 4.27 Порівняння залежностей $I_{\text{ВВІ}}$ від температури зразка при підвищеному парціальному тиску водню у камері. Дані з Рис. 3.4, Рис. 3.30, Рис. 3.38.

Спільною рисою наведених залежностей є значне зниження $I_{\text{ВВІ}}$ при температурах вище $\sim 450\text{-}500$ К. Для сплаву TiFe у Розділі 4.2 було визначено, що це зниження обумовлене активізацією процесу десорбції водню з поверхні сплаву. Також для цих трьох сплавів досить подібними є результати вимірювань динаміки змін концентрації водню на поверхні при адсорбції водню та наступному розпиленні при різних температурах зразка (Рис. 4.6, Рис. 4.18, Рис. 4.20). Зокрема, для цих сплавів має місце досить швидке встановлення рівноважної величини концентрації водню на поверхні при адсорбції при температурах ~ 500 К та вище. Окрім того, залежності від часу розпилення, для цих сплавів відповідають присутності водню у приповерхневому шарі у рамках деякої обмеженої глибини, що не зазнає значного збільшення зі збільшенням температури зразків, то ді як для сплавів, що проявили геттерні властивості, глибина розташування водню необмежено зростала з підвищенням температури. Зазначені закономірності дозволяють вважати, що зниження інтенсивностей ВВІ при температурах вище $\sim 450\text{K}$ для сплавів LaNi_5 та $\text{Zr}_{37.7}\text{Ti}_{4.7}\text{Mn}_{20.2}\text{Fe}_{37.4}$

відповідає прояву збільшення швидкості десорбції водню з поверхні з підвищенням температури, як і для сплаву TiFe. Відмінності у залежностях на Рис. 4.27 пов'язані як з відмінностями параметрів десорбції для різних сплавів так із відмінностями у експериментальних умовах, зокрема парціальному тиску водню при вимірюванні цих залежностей.

Якщо залежності для сплавів TiFe та $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$ на Рис. 4.27 є якісно еквівалентними, то у залежностях від температури отриманих при дослідженні сплаву $LaNi_5$, особливістю є уповільнення зниження $I_{ВВІ}$ при температурах вище 600-700 К. Таке уповільнення характерне для більшості позитивних ВВІ (Рис. 3.38), і з врахуванням збереження (у рамках похибки) кореляції їх інтенсивностей (Рис. 3.40 а,б) відповідає уповільненню швидкості зменшення концентрації водню при таких температурах. Це уповільнення пов'язано із активізацією конкуруючого із десорбцією процесу сегрегації на поверхні водню, що дифундує із об'єму зразка [41,237,269,272]. Підставою для такої інтерпретації є той факт, що перед першим відпалом зразків $LaNi_5$ у мас спектрах спостерігалися досить високі $I_{ВВІ}$ навіть при малих парціальних тисках водню, а також спостерігалось досить значне виділення водню зі зразка (яке супроводжувалося підвищенням тиску водню у камері до $p\{H_2\} \sim 10^{-5}$ Торр за рахунок десорбції водню зі зразка) при першому відпалі зразків, що свідчить про наявність водню у об'ємі зразків $LaNi_5$. Також навіть після декількох відпалів, початкова концентрація водню на поверхні є відносно високою, порівнюючи з іншими сплавами, про що свідчить досить слабка залежність $I_{ВВІ}$ від парціального тиску водню при малих значеннях тиску (Рис. 3.35-3.36), що означає наявність помітної кількості залишкового водню в об'ємі, за оцінкою, порядку 1% ат.. Наявність залишкового водню у сплаві навіть після відпалів найімовірніше обумовлена тим, що атоми водню у об'ємі зразків зв'язані з лантаном, адже гідрид лантану має велику негативну ентальпію формування (-192 кДж/моль [366]) і, відповідно, високу стабільність. Уповільнення обумовленого пришвидшенням десорбції зменшення концентрації зі збільшенням температури, таким чином, пов'язане з вивільненням міцно

зв'язаних у об'ємі сплаву атомів водню та їх дифузією до поверхні, приток яких до поверхні компенсує відток водню з поверхні за рахунок десорбції, при температурах вище ~ 600 К.

Спільною рисою сплавів Zr_2Fe , $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$, $Zr_{65}V_{30}Ti_5$, є як значне поглинання водню у об'єм, так і десорбція поглинутого водню при нагріванні та відпалі зразків, яка призводила до досить значного підвищення парціального тиску водню у камері зі зразком. Співставлення результатів дослідження впливу температури на взаємодію з воднем сплавів Zr_2Fe , $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$, $Zr_{65}V_{30}Ti_5$ із розділу 3 та із розділу 4, тобто результатів отриманих при дослідженнях де записувалися інтенсивності низки ВІ після встановлення рівноважних умов на поверхні, із результатами експериментів у яких досліджувалася динаміка змін концентрацій водню на поверхні викликаних різними процесами, показало, що слабке зниження $I_{ВВІ}$ зі збільшенням температури зразків від мінімальної у результатах вимірювань, проведених в умовах стаціонарної динамічної рівноваги, відповідає зниженню концентрації водню на поверхні через пришвидшення процесу абсорбції водню з поверхні до об'єму зразків, а більш значне зниження інтенсивностей, яке відбувається при більш високих температурах, пов'язане з активізацією процесу рекомбінаційної десорбції водню з поверхні сплавів.

Незначна різниця між залежностями нормованих $I_{ВВІ}$ (Рис. 3.11, частково Рис. 3.18, 3.25), виміряних при звичайній та зменшеній густині струму Π при температурах близьких до кімнатної, свідчить, що при цих умовах основними процесами, які впливають на концентрацію водню на поверхні є дисоціативна адсорбція водню та розпилення іонним бомбардуванням, вклад процесу абсорбції водню до об'єму сплавів при цьому є незначним порівнюючи з адсорбцією та розпиленням. Це свідчить, що у цих умовах швидкість хемосорбції водню набагато перевищує швидкість міграції його до об'єму сплавів, і таким чином головним фактором, що обмежує швидкість поглинання водню сплавами є перехід водню з поверхневих хемосорбційних станів до об'єму або дифузія водню в об'ємі, а не дисоціативна хемосорбція водню на

поверхні. Це також підтверджується зростанням ефективності поглинання зі збільшенням температури експозиції зразків, як це було встановлено за збільшенням кількості водню що десорбувався при відпалі (Рис. 4.22, 4.25) зразків після експозицій їх у водні, яке пов'язане зі зростанням швидкості міграції до об'єму при збільшенні температури. Цей результат не підтверджує висновки авторів робіт [315,367], що швидкість дисоціативної адсорбції молекул водню на поверхні обмежує швидкість поглинання водню гетерними сплавами на основі цирконію. Це обумовлено тим, що в умовах наших досліджень, завдяки бомбардуванню ПІ, поверхня зразків є повністю очищеною від шару поверхневих сполук, що забезпечує більш високу ефективність хемосорбції. Також обумовлено тим, що досліджені у цій роботі зразки є монолітними з мінімальним розміром 1-3 мм, що обумовлює досить великий шлях дифузії, тоді як автори [315,367] досліджували плівки/порошки сплавів, що забезпечує значно коротший шлях дифузії. Крім того, отриманий у цій роботі результат узгоджується з результатами та висновками авторів роботи [368], зробленими для сплавів $Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$.

Отримані для сплаву Zr_2Fe результати досліджень десорбції водню виявили, що при температурах, які відповідають десорбції основної частини попередньо поглинутого сплавом водню (вище $\sim 800K$, Рис. 4.16), концентрація водню на поверхні сплаву визначається динамічною рівновагою між швидкостями притоку водню із об'єму сплаву та десорбції водню з поверхні у вакуум (Рис. 4.17). Те що концентрація водню на поверхні при таких умовах не наближена до насичення свідчить, що константа швидкості десорбції з поверхні має досить велике значення, щоб ефективно звільняти поверхню від водню, який сегрегується на поверхні приходячи з об'єму. Тобто процес десорбції у цих умовах обмежується не етапом десорбції молекул з поверхні, а швидкістю вивільнення водню з об'єму сплаву та прибуття його до поверхні. У випадку сплавів $Zr_{65}V_{30}Ti_5$ та $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$, відмінності поведінки залежностей $I_{ВВ1}$ при десорбції від аналогічних залежностей для сплаву Zr_2Fe насамперед обумовлені більшою складністю залежностей $I_{ВВ1}$. Для $Zr_{65}V_{30}Ti_5$ та $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$ наявні специфічні та

досить істотні зміни виходів ВІ Me^+ , які також відображаються на виходах відповідних ВІ MeH^+ . Також наявні підкладки від неідентифікованих ВІ, що мають ті ж самі масові числа що і іони VH^+ , V_2H^+ та обумовлюють постійність величин інтенсивностей при малих концентраціях водню при високих температурах. У випадку $Zr_{65}V_{30}Ti_5$ загальна складність взаємодії його з воднем обумовлена його фазовим складом. Через це за отриманими результатами емісії ВІ для цих сплавів нажалі не можна побудувати співвідношення аналогічні до (Рис. 4.17) для Zr_2Fe . Тим не менш, для $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$, $Zr_{65}V_{30}Ti_5$ результати експериментів з десорбції (Рис. 4.23, 4.26) - якісно аналогічні до залежностей отриманих для сплаву Zr_2Fe (Рис. 4.16.). Це дозволяє вважати, що і для цих сплавів процес десорбції у діапазоні температур, де виділяється основна кількість поглинутого водню, обмежується швидкістю прибуття водню з об'єму на поверхню.

При більш низьких температурах, відношення швидкості десорбції до швидкості дифузії має зменшуватись у випадку коли величина енергії активації десорбції з поверхні є більшою за величину енергії активації дифузії. Відповідна величина для енергії активації десорбції для сплаву Zr_2Fe визначена як $E_{des.} = 1,85$ еВ, тоді як величина енергії активації дифузії має бути не більшою за отриману величину $E_{dif.s.-b.} = 0,6$ еВ для процесу міграції водню з поверхні до об'єму, а з відомих даних для цирконію та деяких його сплавів та гідридів вона може складати $E_{dif} \approx 0,25 \div 0,5$ еВ [369], тобто зменшення відношення швидкості десорбції до дифузії зі зменшенням температури очікується у цьому випадку. Відповідно, при низьких температурах десорбція зі сплаву може обмежуватися у першу чергу етапом десорбції з поверхні. Таке обмеження однак може бути обійдене у випадку, коли величина енергії активації десорбції з поверхні може знижуватися зі збільшенням концентрації водню на поверхні (наприклад [370,371], і що також спостерігалось у результатах для сплаву $TiFe$), через відштовхуючу взаємодію між атомами водню на поверхні, або розташування їх у адсорбційних місцях із меншою енергією зв'язку, коли інші місця з більшою енергією зв'язку вже зайняті. Ці міркування розповсюджуються і на сплави

$Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$, $Zr_{65}V_{30}Ti_5$, відповідно до якісної подібності результатів для них та для Zr_2Fe .

4.9. Висновки до розділу 4

Розроблено аналітичну модель, яка описує вплив процесів адсорбції, абсорбції, десорбції та іонного бомбардування на концентрацію водню на поверхні. За допомогою розв'язків основного рівняння, проведено моделювання покриття поверхні воднем в умовах наближених до експериментальних. Проаналізовано вплив параметрів процесів на концентрацію у різних умовах для порівняння з експериментальними даними, їх інтерпретації та аналізу. Модель застосовано для визначення кількісних характеристик процесів взаємодії водню зі сплавами $TiFe$ та Zr_2Fe .

За допомогою ВІМС встановлено що, імовірність дисоціативної адсорбції водню на поверхні сплавів $TiFe$ та $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$ не залежить від температури у діапазоні від ~ 300 К до якнайменше 450 К. Виявлено, що окрім хемосорбції водню на поверхні сплавів $TiFe$, $LaNi_5$ та $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$, атоми водню також мігрують до обмеженої кількості підповерхневих розташувань. Міграція характеризується наявністю активаційного бар'єру, величина якого найменша для $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$.

Встановлено, що окрім хемосорбції водню на поверхні сплавів Zr_2Fe , $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$, $Zr_{65}V_{30}Ti_5$, відбувається значна абсорбція водню у об'єм цих сплавів. Показано, що підвищення температури сплавів від ~ 300 К до ~ 600 К пришвидшує абсорбцію водню з поверхні у об'єм, а також збільшує ефективність поглинання водню. Визначено, що ефективність поглинання водню при ~ 300 К обмежується процесом міграції водню з поверхні до об'єму або процесом його дифузії у приповерхневому об'ємі. Оцінка величини енергії активації $E_a = 0.6$ еВ процесу абсорбції водню з хемосорбційних станів до об'єму отримана для сплаву Zr_2Fe .

Визначено, що істотна десорбція водню з поверхні сплавів $TiFe$, $LaNi_5$, $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37}$ відбувається при температурах вище ~ 450 К. Для $TiFe$ визначено, що швидкість десорбції відповідає величинам параметрів рівняння

Полянн-Вігнера $\nu = 0.49 \div 2.4 \times 10^{14} \text{ c}^{-1}$ та $E_a = 1.6 \div 1.7 \text{ eV}$ при концентраціях водню на поверхні значно менших від насичення, а при наближенні до насичення величини параметрів залежать від концентрації. Для Zr_2Fe , $\text{Zr}(\text{V}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2$, $\text{Zr}_{65}\text{V}_{30}\text{Ti}_5$ визначено, що десорбція поглинутого водню відбувається при температурах вище $\sim 500\text{-}700 \text{ K}$, залежно від сплаву та кількості поглинутого водню. При максимумі десорбції, швидкість вивільнення водню зі зразків обмежується швидкістю прибуття водню до поверхні. Визначено величину енергії активації $E_a = 1.85 \text{ eV}$ асоціативної десорбції водню з поверхні сплаву Zr_2Fe при концентраціях водню на поверхні значно менших від насичення.

Результати наведені у цьому розділі дисертації опубліковані у роботах [2,5,7,12,13,17,18].

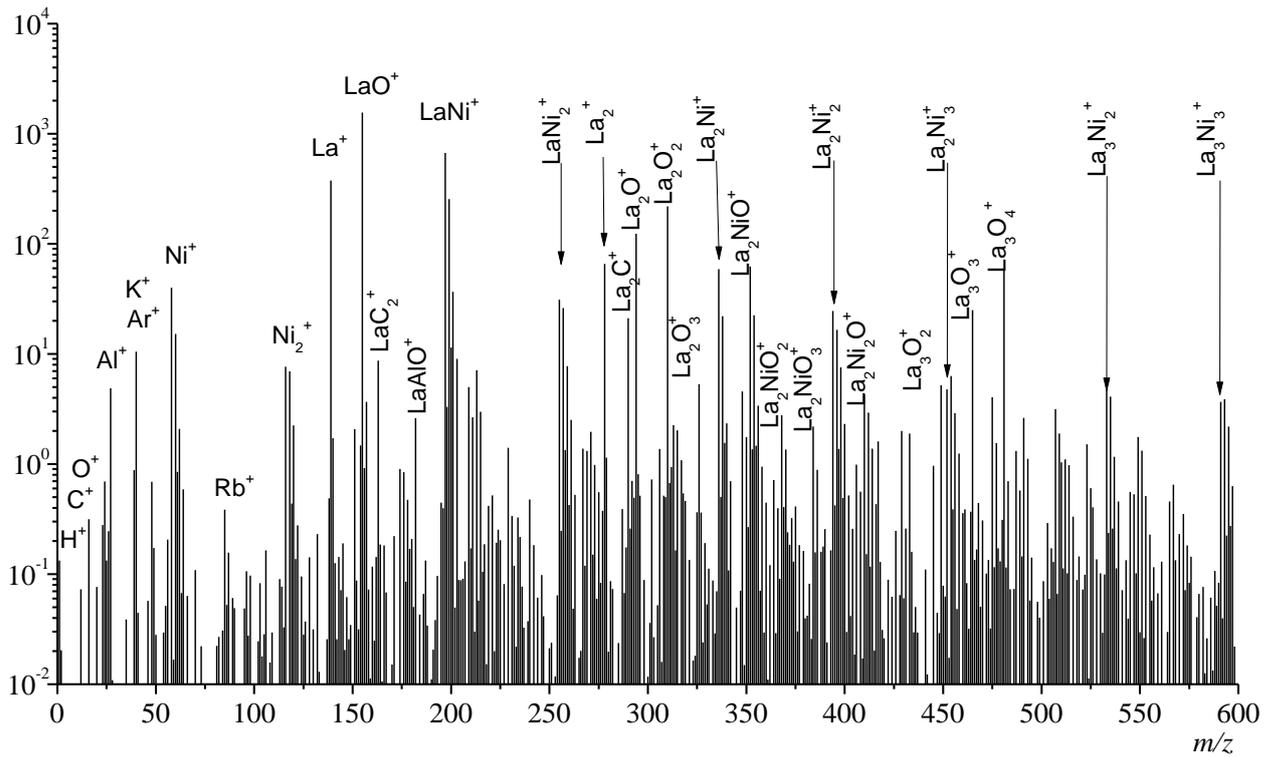
РОЗДІЛ 5

**ВЗАЄМОДІЯ КИСНЮ З ПОВЕРХНЕЮ СПЛАВУ LaNi_5 ТА ЙОГО
ВЛИВ НА ВЗАЄМОДІЮ СПЛАВУ З ВОДНЕМ**

5.1. Вплив кисню на інтенсивності емісії вторинних іонів зі сплаву LaNi_5

Оглядові мас спектри ВІ розпилених з поверхні зразка сплаву LaNi_5 , який був використаний для проведення досліджень взаємодії сплаву з киснем, наведено на Рис. 5.1. Після відпалу і очищення зразка пучком ПІ виміряні мас-спектри за складом подібні до раніше отриманих (Рис. 3.34), хоча дещо відрізняються величинами $I_{\text{ВІ}}$. Для з'ясування ефектів взаємодії кисню з поверхнею сплаву, зокрема на емісію ВІ, було виміряно залежності інтенсивностей емісій низки ВІ від парціального тиску кисню в камері зразка при залишковому тиску водню 2×10^{-8} Торр та температурі зразка 320-330 К. На Рис. 5.2, Рис. 5.3 наведено приклади виміряних залежностей $I_{\text{ВІ}}$ для низки позитивних і негативних ВІ з лантаном, з нікелем та інтерметалевих лантан-нікелевих іонів. Залежності $I_{\text{ВІ}}$ від параметрів експериментів на малюнках нижче (за відміченими винятками) наведено для піків ВІ, що складаються з найбільш поширених ізотопів: ^{139}La та ^{58}Ni . Виміряні залежності $I_{\text{ВІ}}$ загалом більш складні ніж типові залежності від парціального тиску водню. Зокрема зміни $I_{\text{ВІ}}$ атомарних та кластерних іонів металів можуть сягати декількох порядків за величиною, тоді як зміни інтенсивностей при взаємодії з воднем в основному становили від майже непомітних до декількох разів. Зі збільшенням парціального тиску кисню і збільшенням кількості кисню у складі поверхні сплаву зростають $I_{\text{ВІ}}$ із атомами кисню у складі, а також $I_{\text{ВІ}}$ позитивних атомарних та деяких кластерних іонів La та Ni. Значне зростання $I_{\text{ВІ}}$ позитивних атомарних іонів металів є проявом ефекту кисневого підсилення [112,180], який полягає у збільшенні імовірності іонізації (придбання чи збереження позитивного заряду) атомів металів, при їх розпиленні з поверхні з наявністю кисню. Зниження $I_{\text{ВІ}}$ кластерних іонів металів пов'язано із зміною складу повернених шарів сплаву при взаємодії із киснем зокрема із впровадженням атомів кисню у структуру, що утворена атомами металів у поверхневих шарах сплаву, та заміною металевих хімічних зв'язків між атомами металів на зв'язки атомів металів з атомами кисню.

I, дов. од.



I, дов. од.

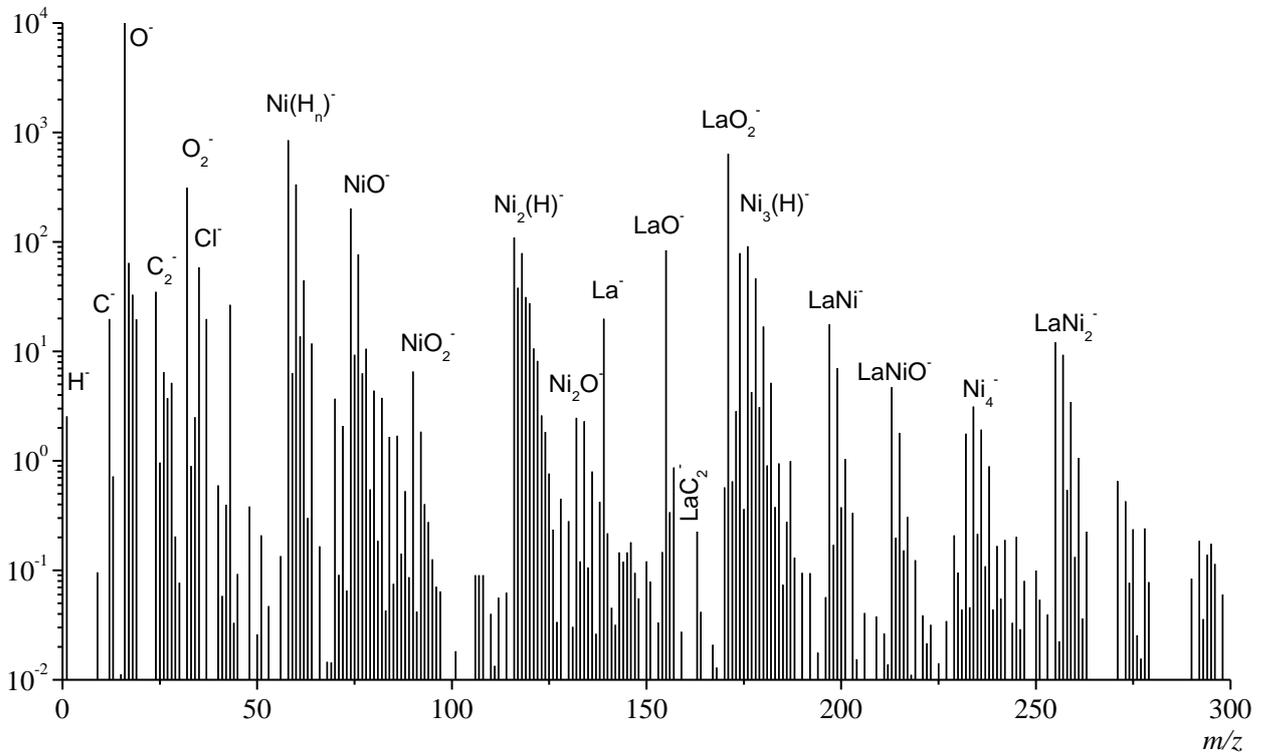


Рис. 5.1 Оглядові мас спектри позитивних та негативних вторинних іонів, розпилених з поверхні сплаву LaNi₅.

Характер залежностей $I_{\text{ВІ}}$ кисневмісних ВІ від тиску кисню відрізняється між типами таких ВІ. Залежності для багатьох кисневмісних іонів мають екстремум – максимум; якого не спостерігалось для залежностей $I_{\text{ВВІ}}$ від концентрації водню. Залежності із максимумом загалом спостерігаються для тих кисневмісних ВІ, у складі яких є декілька атомів металів. $I_{\text{ВІ}}$ кластерних (металевих) іонів, складених з таких самих атомів металів знижуються зі збільшенням парціального тиску кисню. Наприклад, для іонів La_2^+ спостерігається значне зниження $I_{\text{ВІ}}$, відповідно, для іонів La_2O^+ , La_2O_2^+ , La_2O_3^+ спостерігаються залежності із максимумом, тоді як для іонів, наприклад, Ni_2^+ залежність $I_{\text{ВІ}}$ від тиску кисню зростаюча, і відповідно для Ni_2O^+ та Ni_2O_2^+ залежності також зростаючі, без екстремумів.

При порівнянні залежностей для ВІ з атомами металів у складі типу Me_nO_m , що відрізняються лише кількістю атомів кисню m у складі, наприклад La_3O^+ , La_3O_2^+ , La_3O_3^+ , La_3O_4^+ , простежується тенденція до збільшення ступеню зростання (та до менш значного зниження для іонів з наявним максимумом у залежностях) зі збільшенням кількості атомів кисню у складі іона, яка раніше спостерігалась для залежностей виходів ВВІ від концентрації водню. Для таких іонів типу Me_nO_m з наявним максимумом у залежностях $I_{\text{ВІ}}$ від тиску, положення максимуму зміщується у бік більших тисків кисню зі збільшенням кількості атомів кисню m у складі. Цей результат якісно відповідає передбаченню моделі емісії поліатомних іонів, що була запропонована авторами у роботі [180] для опису результатів дослідження впливу кисню на виходи ВІ кремнію. Модель відповідає випадковому розподіленню атомів кисню за місцями сусідніми з атомами кремнію у структурі поверхні. Тобто цей результат дозволяє вважати, що при взаємодії кисню зі сплавом, на поверхні утворюється кисневмісна структура з компонентами сплаву у якій концентрація кисню та відношення числа атомів кисню до числа атомів металу підвищується зі збільшенням тиску кисню.

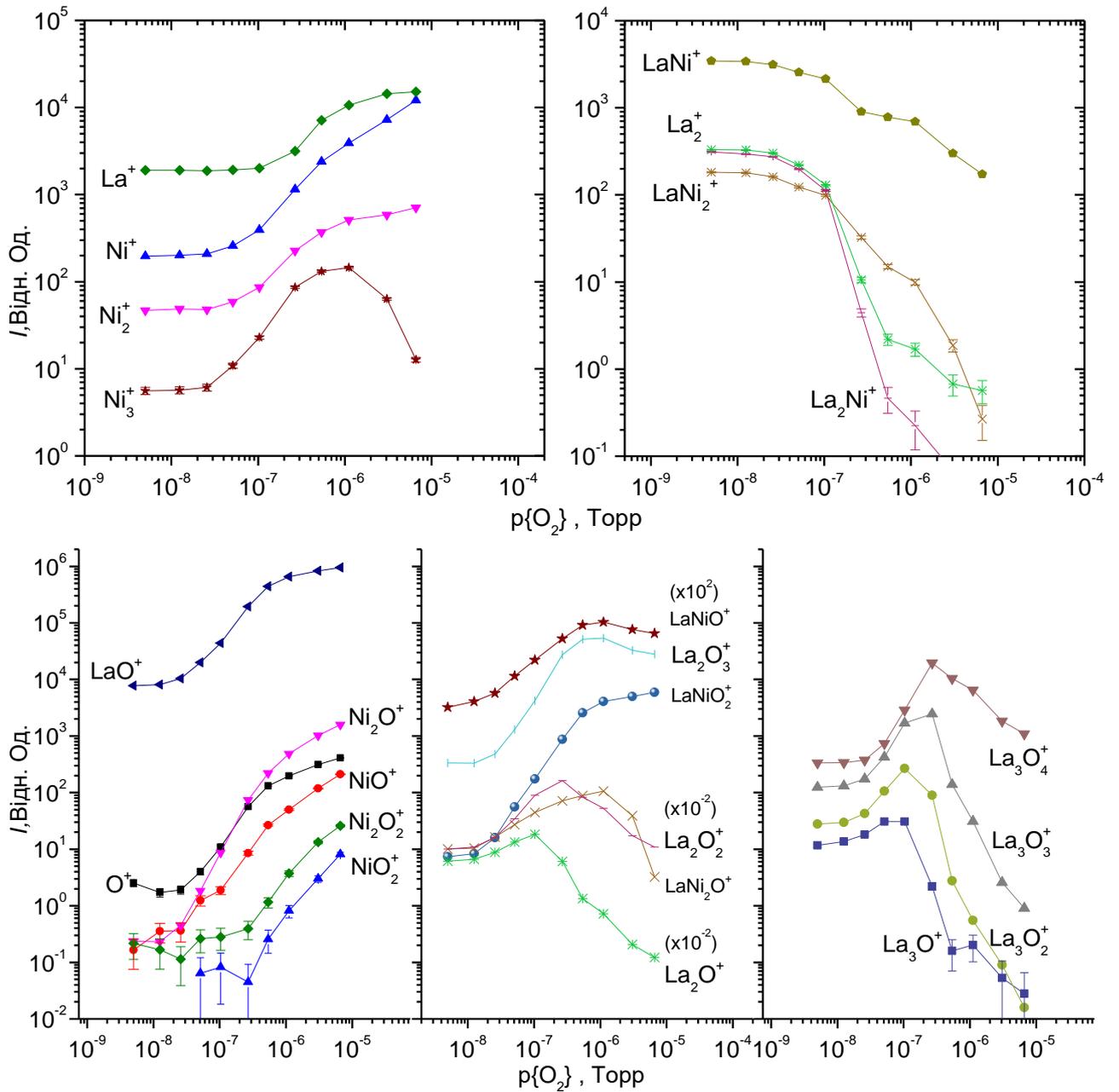


Рис. 5.2 Залежності інтенсивності емісії позитивних вторинних іонів розпиленних з поверхні зразка сплаву $LaNi_5$ від парціального тиску кисню у камері зразка,

$$j_p = j_{nom}$$

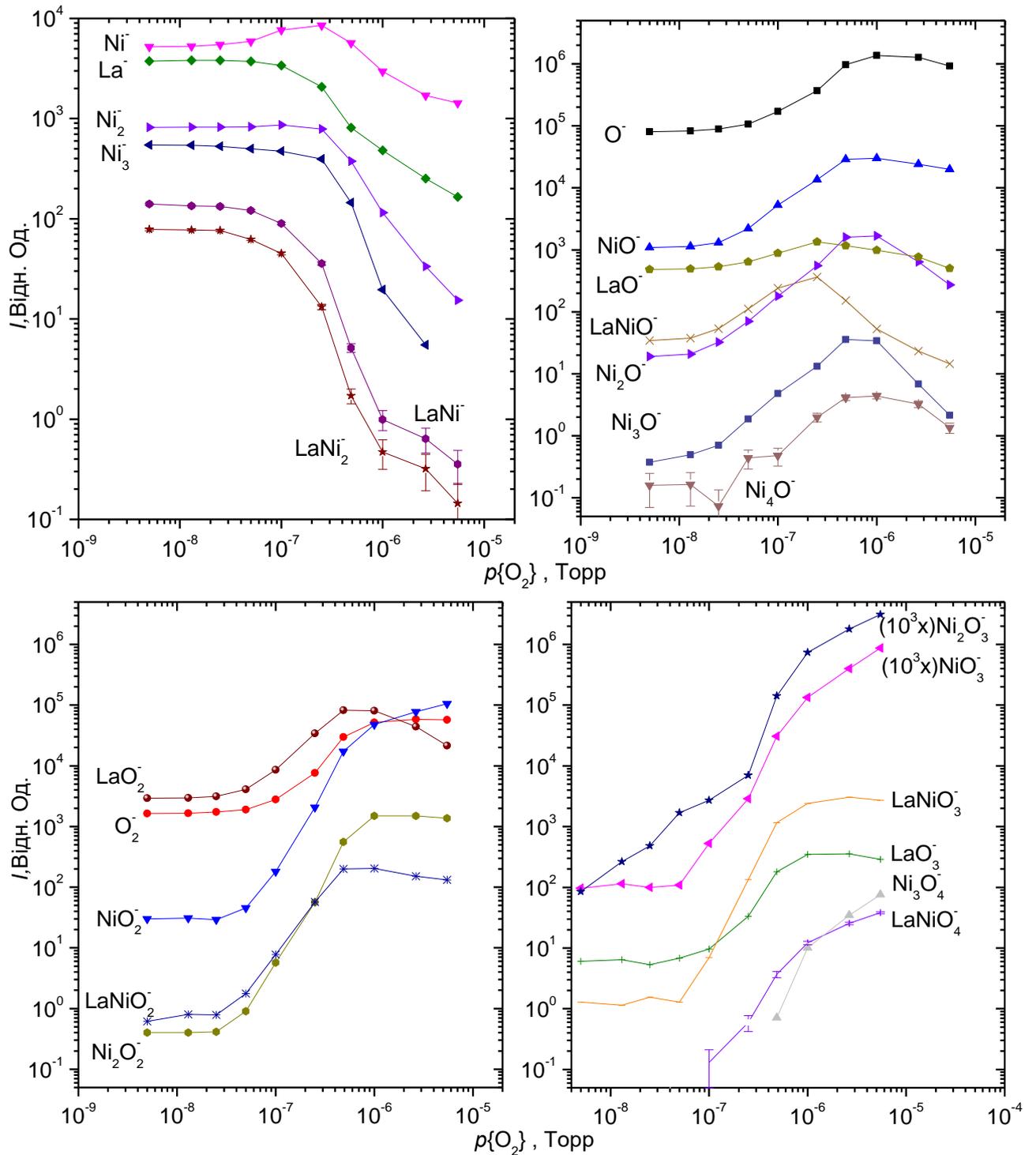


Рис. 5.3 Залежності інтенсивності емісії негативних вторинних іонів розпилених з поверхні зразка сплаву $LaNi_5$ від парціального тиску кисню у камері зразка,

$$j_p = j_{nom}$$

5.2. Взаємодія кисню з поверхнею сплаву LaNi_5

Для детального дослідження змін складу поверхні, спричинених взаємодією з киснем, було також проведено вимірювання $I_{\text{ВІ}}$ у процесі розпилення поверхневого шару зразка після його експонування у кисні. Для проведення цих вимірювань поверхня зразка чистилася іонним бомбардуванням при залишковому парціальному тиску кисню, після чого у камеру зразка напускався кисень до величини парціального тиску 2.5×10^{-6} Торр, яка підтримувалася протягом ~ 50 секунд. Далі подача кисню припинялася, що призводило до стрімкого зниження його парціального тиску, та вимірювалися зміни величини $I_{\text{ВІ}}$, що відбувалися протягом розпилення поверхневого шару зразка. Результати наведено на Рис. 5.4б-5.7б. Наведені величини $I_{\text{ВІ}}$ віднормовано на їх початкове значення при початку розпилення після зупинення подачі кисню у камеру зразка.

Характер змін $I_{\text{ВІ}}$ протягом розпилення відрізняється для різних типів ВІ, однак він подібний до залежностей $I_{\text{ВІ}}$ цих же ВІ від парціального тиску кисню, наведених у попередньому розділі. Для порівняння на Рис. 5.4а-5.7а також наведено залежності $I_{\text{ВІ}}$ від парціального тиску кисню для тих самих ВІ. Порівняння залежностей на Рис. 5.4-5.7 а та б показує, що характеристики змін $I_{\text{ВІ}}$ з часом розпилення збігаються з характеристиками змін у залежностях від парціального тиску кисню. На Рис. 5.4а-5.7а вертикальними лініями відмічено діапазон тиску, зміни інтенсивностей у якому відповідають змінам інтенсивностей у експериментах з експонуванням та розпиленням на Рис. 5.4б-5.7б. Тобто хід залежностей інтенсивності при розпиленні відтворює хід залежностей від тиску кисню у зворотному напрямку. Цей результат свідчить, що у результаті взаємодії з киснем у приповерхневій області сплаву формується оксидна структура у якій концентрація кисню найвища у зовнішніх моношарах і зменшується із заглибленням від поверхні у об'єм зразка. Характерна товщина такої структури має порядок десятка моношарів, відповідно до часу необхідного для її розпилення. Важливою деталлю цих результатів також є той факт, що відповідність між залежностями $I_{\text{ВІ}}$ від тиску кисню та залежностями $I_{\text{ВІ}}$ від часу

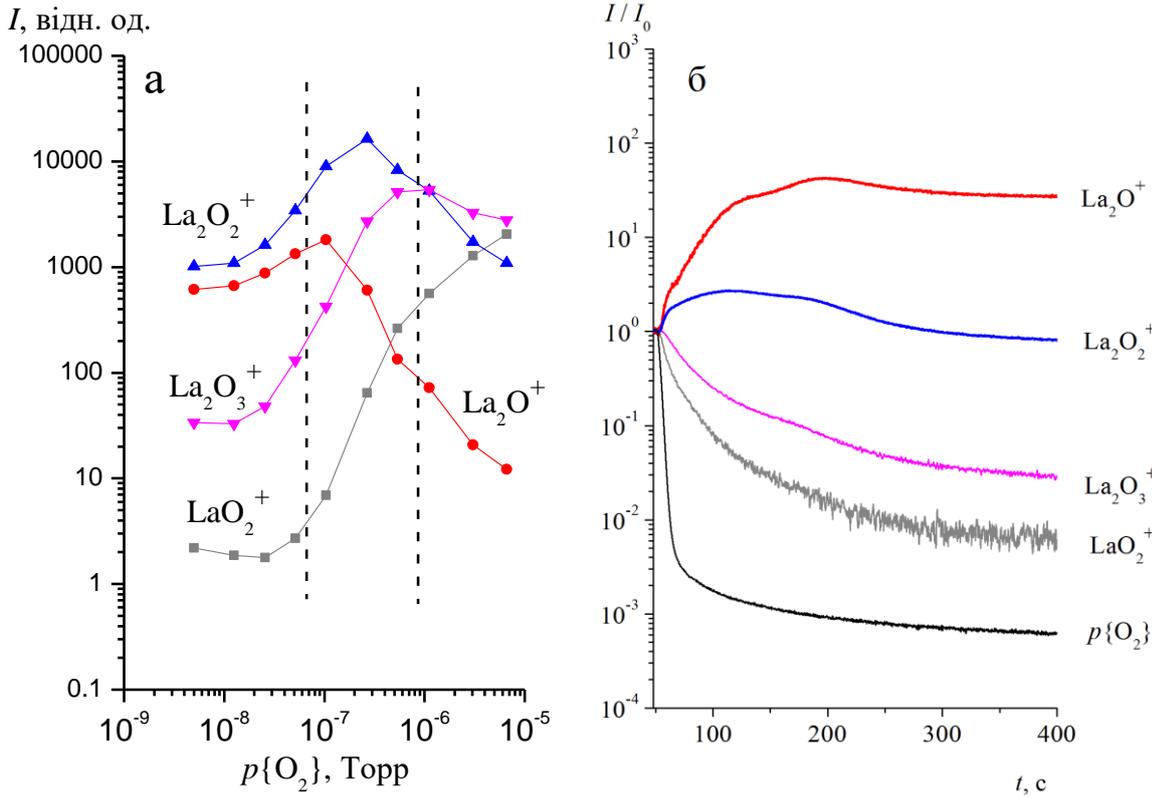


Рис. 5.4 **а**: Залежності інтенсивності емісії позитивних вторинних іонів з лантаном від парціального тиску кисню; **б**: залежності від часу розпилення після експозиції зразка $LaNi_5$ у кисні ($50 \text{ с.} \times 2.5 \times 10^{-6} \text{ Торр}$).

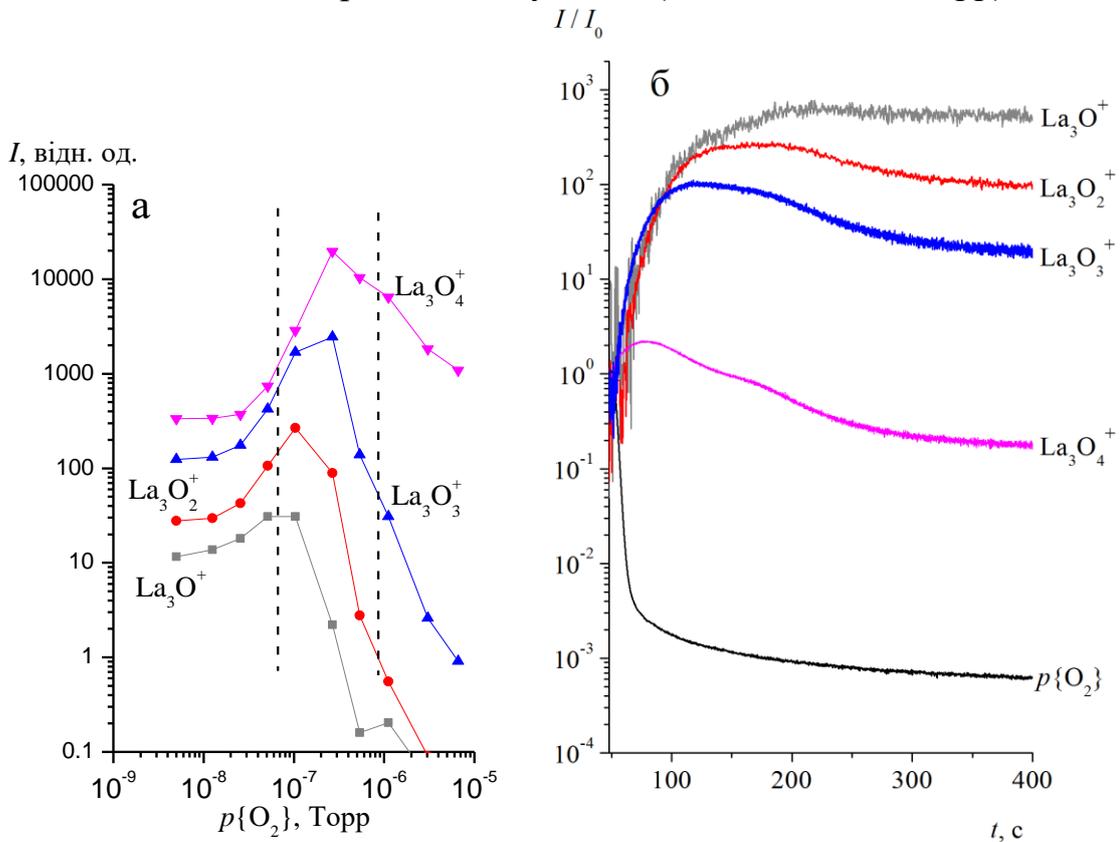


Рис. 5.5 **а**: Залежності інтенсивності емісії позитивних вторинних іонів з трьома атомами лантану від парціального тиску кисню; **б**: залежності від часу розпилення після експозиції зразка $LaNi_3$ у кисні ($50 \text{ с.} \times 2.5 \times 10^{-6} \text{ Торр}$).

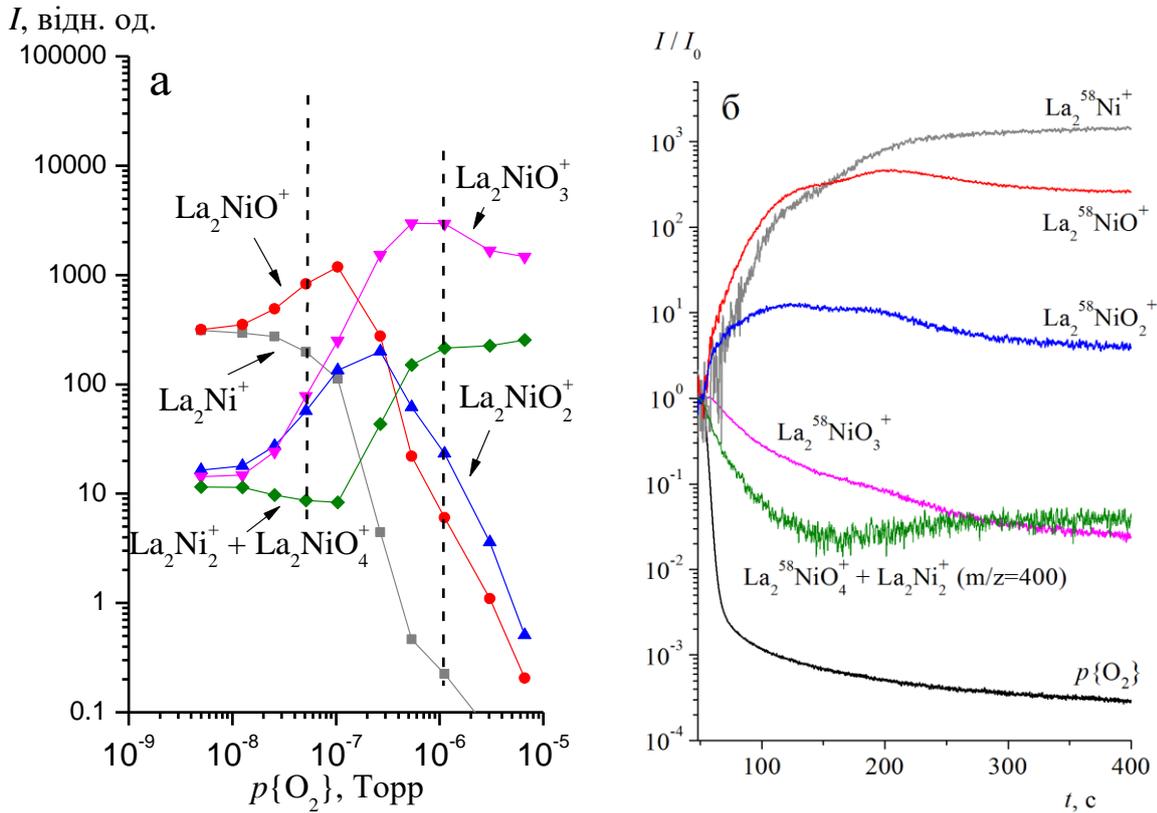


Рис. 5.6. **а:** Залежності інтенсивності емісії позитивних вторинних інтерметалевих іонів від парціального тиску кисню; **б:** залежності від часу розпилення після експозиції зразка LaNi_5 у кисні ($50 \text{ с.} \times 2.5 \times 10^{-6} \text{ Торр}$).

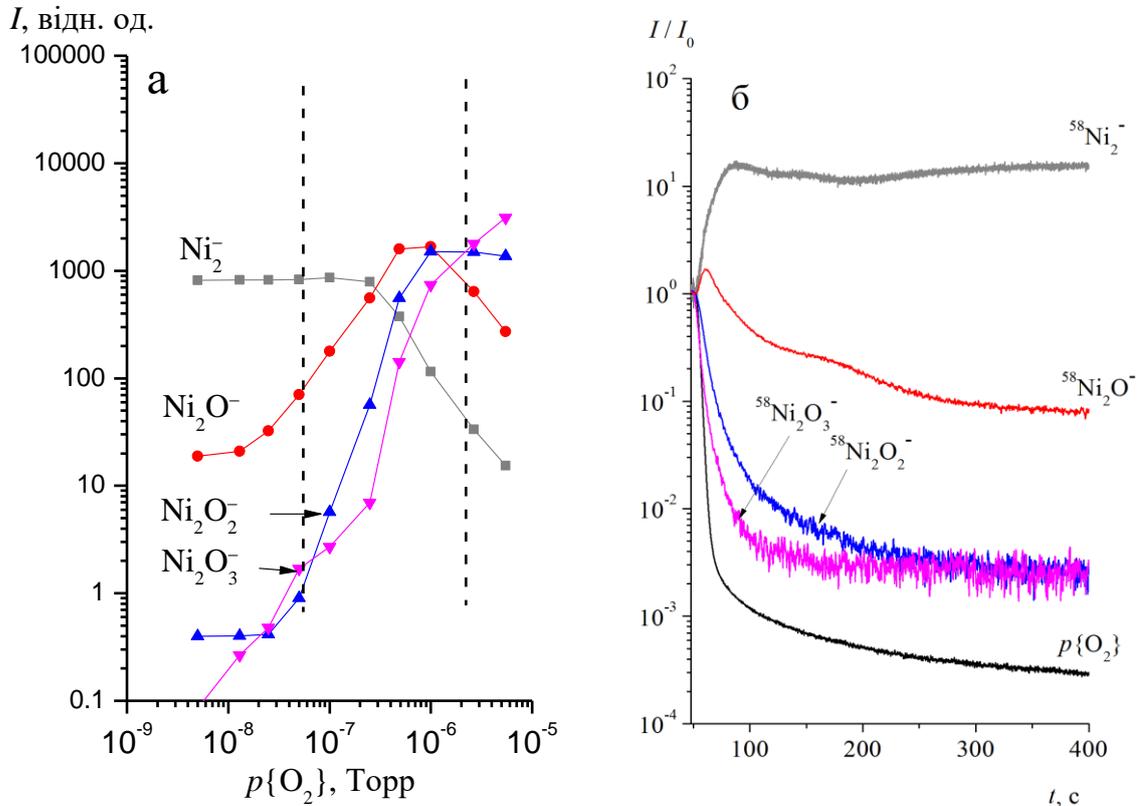


Рис. 5.7. **а:** Залежності інтенсивності емісії позитивних вторинних іонів з нікелем від парціального тиску кисню; **б:** залежності від часу розпилення після експозиції зразка LaNi_5 у кисні ($50 \text{ с.} \times 2.5 \times 10^{-6} \text{ Торр}$).

при розпиленні наявна аналогічним чином для кисневмісних та кластерних ВІ з лантаном, ВІ з нікелем, та комплексних ВІ, які включають як лантан так і нікель.

На Рис. 5.8 наведено мас спектр позитивних ВІ при підвищеному парціальному тиску кисню. Порівнюючи його з мас спектром отриманим при залишковому парціальному тиску кисню (Рис. 5.1), виявляється, що багатоатомні кластерні іони La_nNi_m^+ ($n + m > 3$) у спектрі практично відсутні, а замість них присутні багатоатомні іони типу $\text{La}_n\text{Ni}_m\text{O}_k^+$.

Наявність кисневмісних ВІ, які мають у складі атоми і La і Ni, а також результати порівнянь залежностей $I_{\text{ВІ}}$ від тиску та від часу розпилення свідчать, що при даних експериментальних умовах на поверхні сплаву утворюється оксидна структура, у складі якої включені атоми обох компонентів сплаву. Відповідно до обговорення яке наведено далі, отримані результати не надають вагомих підстав вважати, що у наявних експериментальних умовах при взаємодії кисню зі сплавом відбувається значна сегрегація поверхні сплаву на оксид лантану та металевий нікель, відповідно до того, як описується у роботах [280,289,290,292,295–298], хоча результати і не виключають цього. Згідно з отриманими результатами, у даних експериментальних умовах і нікель і лантан в основному входять до складу спільної оксидної структури, яка формується при взаємодії сплаву з киснем.

Збільшення виходів ВІ Ni_2^+ , Ni_3^+ , Ni_4^+ з підвищенням парціального тиску кисню, а також збільшення виходів ВІ Ni_2 , Ni_3^- , Ni_4^- при підвищенні парціального тиску водню - є експериментальними спостереженнями, які потенційно могли б свідчити про угруповання (сегрегацію) атомів нікелю у багатоатомні кластери на поверхні сплаву LaNi_5 у результаті взаємодії його з киснем та воднем, відповідно до роботи [3]. Однак експериментальні результати досліджень взаємодії кисню та водню з чистим нікелем (Рис. 5.9) виявили, що аналогічне збільшення виходів ВІ Ni_2^+ , Ni_3^+ , Ni_4^+ з підвищенням парціального тиску кисню та збільшення виходів ВІ Ni_2 , Ni_3^- , Ni_4^- , Ni_3^+ , Ni_4^+ при підвищенні парціального тиску водню відбувається також при взаємодією чистого нікелю, відповідно, з киснем або з воднем.

I, дов. од.

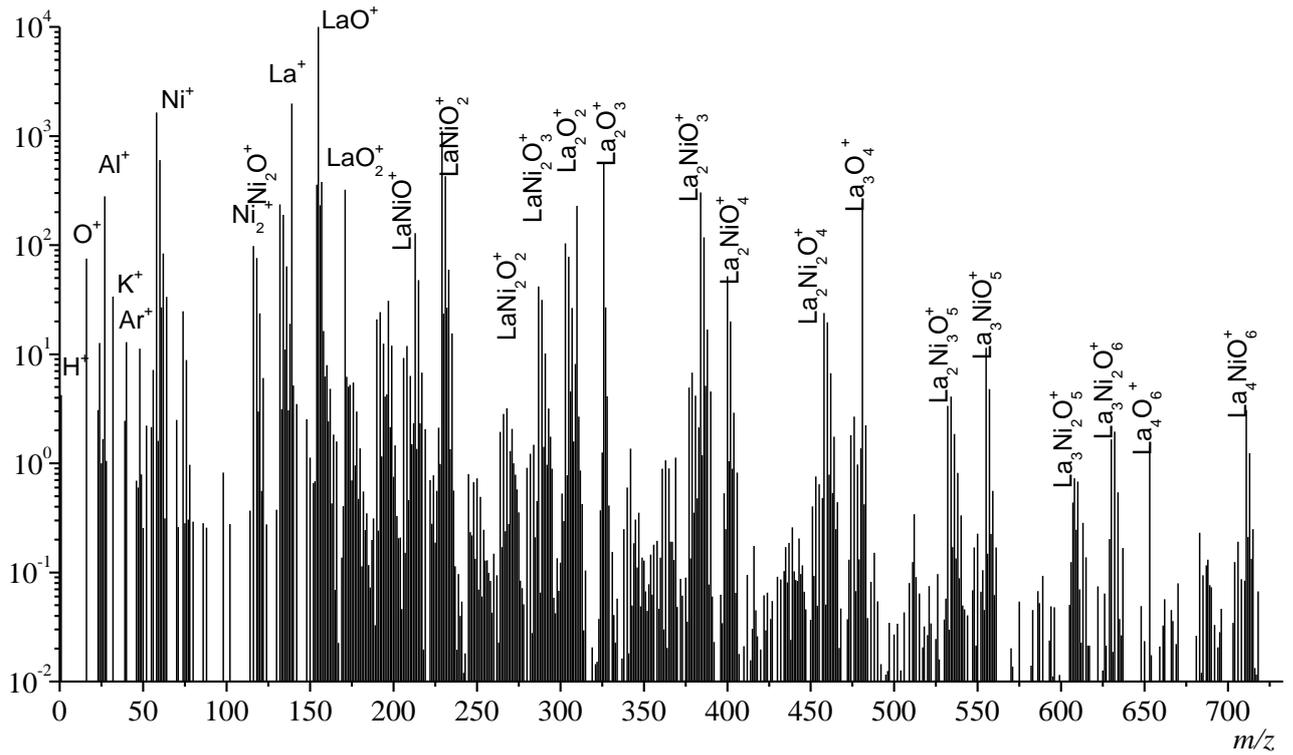


Рис. 5.8 Мас спектр позитивних вторинних іонів, розпилених з поверхні сплаву LaNi_5 при парціальному тиску кисню $p\{\text{O}_2\}=4 \times 10^{-6}$ Торр; $j_p=j_{\text{ном}}$.

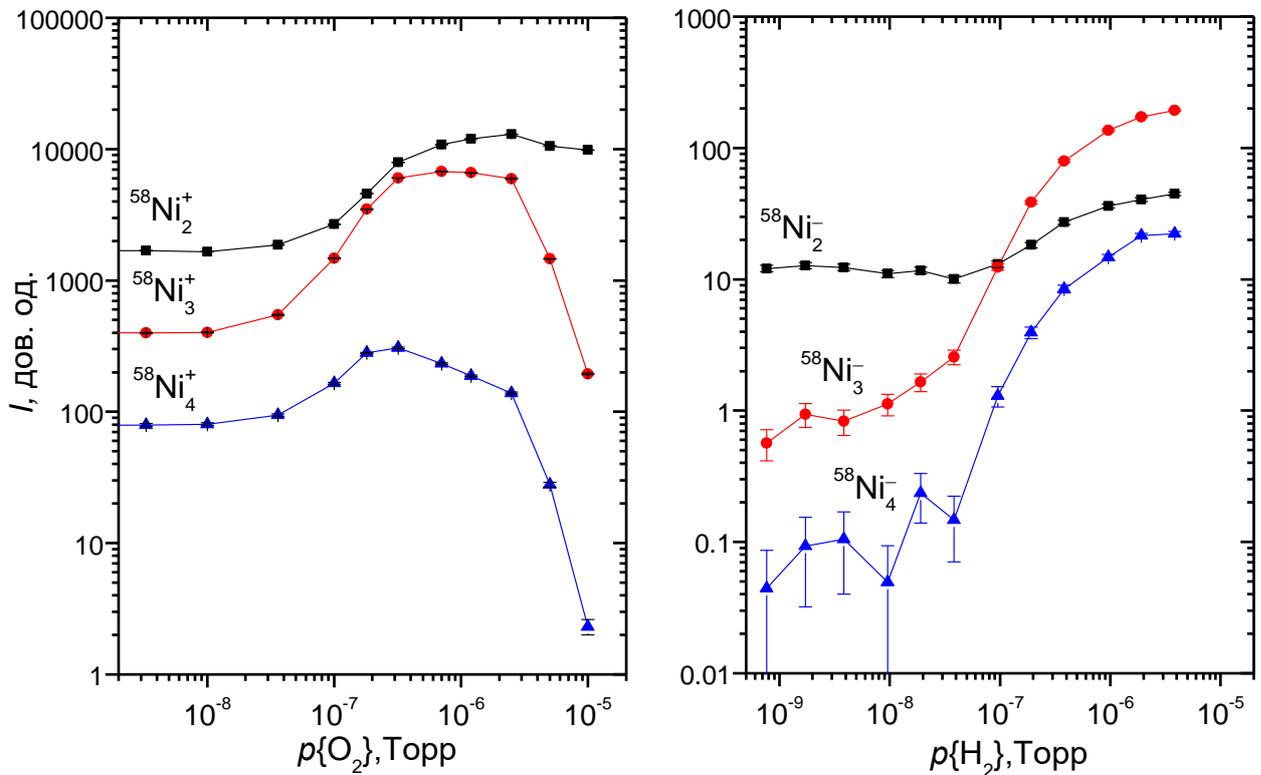


Рис. 5.9 Залежності інтенсивності емісії кластерних вторинних іонів нікелю від парціального тиску кисню та водню отримані при вимірюваннях зі зразком нікелю.

Згідно цих результатів, це збільшення виходів зазначених ВІ не обов'язково обумовлене утворенням атомів нікелю на поверхні сплаву LaNi_5 , а пов'язано зі збільшенням імовірностей емісії таких кластерних ВІ нікелю у результаті збільшення концентрації кисню або водню у складі поверхонь зі значними вмістом нікелю, незалежно незалежно від того чи це поверхня чистого нікелю, чи поверхня сплаву LaNi_5 . Таким чином, підвищення виходів кластерних іонів Ni_2^+ , Ni_3^+ , Ni_4^+ або Ni_2^- , Ni_3^- , Ni_4^- , спостережуване для зразка сплаву LaNi_5 , не може бути надійним/однозначним свідченням того, що на поверхні сплаву у наявних експериментальних умовах відбувається істотна сегрегація поверхні із утворенням атомів нікелю.

5.3. Вплив кисню на взаємодію сплаву LaNi_5 з воднем.

Для дослідження впливу наявності та кількості кисню у складі поверхні сплаву LaNi_5 на його взаємодію з воднем було проведено вимірювання залежностей $I_{\text{ВІ}}$ від парціального тиску водню при різних величинах парціального тиску кисню у камері зі зразком. У цих експериментах молекули водню з газової фази взаємодіяли з поверхнею сплаву, кількість кисню у складі якої, визначалася динамічною рівновагою між швидкістю адсорбції кисню, яка відповідно залежала від парціального тиску кисню, та швидкістю розпилення первинними іонами, яка підтримувалася постійною. Температура зразка при проведенні вимірювань становила $\sim 320\text{-}330\text{ K}$.

Оскільки кількість кисню у складі поверхні значно впливає на імовірності іонізації та виходи як позитивних так і негативних ВІ, для аналізу впливу кисню на взаємодію сплаву з воднем було використано величини відношення інтенсивностей $I\{\text{Me}_n\text{H}^z\}/I\{\text{Me}^z\}$. У роботах [219,234] було визначено, що величини відношення $I\{\text{NiH}^+\}/I\{\text{Ni}^+\}$ та $I\{\text{Ni}_2\text{H}^+\}/I\{\text{Ni}_2^+\}$, а також $I\{\text{VH}^+\}/I\{\text{V}^+\}$ та $I\{\text{V}_2\text{H}^+\}/I\{\text{V}^+\}$, відповідно для зразків нікелю та ванадію, відображають зміни саме концентрації водню на поверхні, у значній мірі незалежно від кількості кисню у складі поверхні. На Рис. 5.10(а-в) наведено залежності величин відношень інтенсивностей емісії іонів $I\{\text{Ni}_2\text{H}\}/I\{\text{Ni}_2^-\}$, $I\{\text{LaNiH}^+\}/I\{\text{LaNi}^+\}$, $I\{\text{LaH}^+\}/I\{\text{La}^+\}$ від парціального тиску водню вимірюваних при різних величинах

парціального тиску кисню i , відповідно, різній концентрації кисню у складі поверхні. Слід також зазначити, що відповідно до результатів вимірювань, взаємодія сплаву з воднем значно не впливає на виходи ВІ з киснем у складі, на взаємодію поверхні з киснем та на його кількість у складі поверхні. Приклад залежностей від тиску водню інтенсивностей емісії ВІ з киснем наведено на Рис. 5.10г.

Вимірні величини відношень інтенсивностей $I\{Me_nH^z\}/I\{Me^z\}$ мало відрізняються для залишкового парціального тиску кисню ($<10^{-10}$ Торр) і тиску $7,5 \times 10^{-8}$ Торр, що свідчить про лише незначний вплив кількості кисню на поверхні на адсорбцію водню, за досить малої кількості кисню. При більших парціальних тисках кисню, криві залежностей зазнають змін, які загалом свідчать про зменшення концентрації водню у складі поверхні. У міру збільшення концентрації кисню у складі поверхні, першим значним проявом впливу кисню є відхилення залежностей величин відношень $I\{Me_nH^z\}/I\{Me^z\}$ у бік зменшення при найвищих тисках водню. При цьому, при менших величинах тиску водню, відхилення менш значне. Цей результат відповідає блокуванню атомами кисню невеликої частини хемосорбційних місць, у яких можуть розташовуватися хемосорбовані атоми водню на поверхні сплаву [372], що призводить до зменшення хемосорбційної ємності поверхні щодо водню i , відповідно, зменшенню концентрації насичення c_{max} , наближення до якої відбувається при найбільших парціальних тисках водню. При цьому, ще однак не має значного впливу на імовірність хемосорбції a , оскільки величини відношень $I\{Me_nH^z\}/I\{Me^z\}$ при цьому мало відхиляються при невеликих парціальних тисках водню. При подальшому збільшенні парціального тиску кисню, і відповідно його кількості у складі поверхні, залежності відношень $I\{Me_nH^z\}/I\{Me^z\}$ продовжують знижуватися, а також зміщуються бік більших парціальних тисків водню. Зміщення кривих залежностей концентрації водню від тиску у напрямку збільшення тиску у даному випадку є проявом зменшення a (імовірності хемосорбції молекул водню), відповідно до моделі у розділі 4.1.

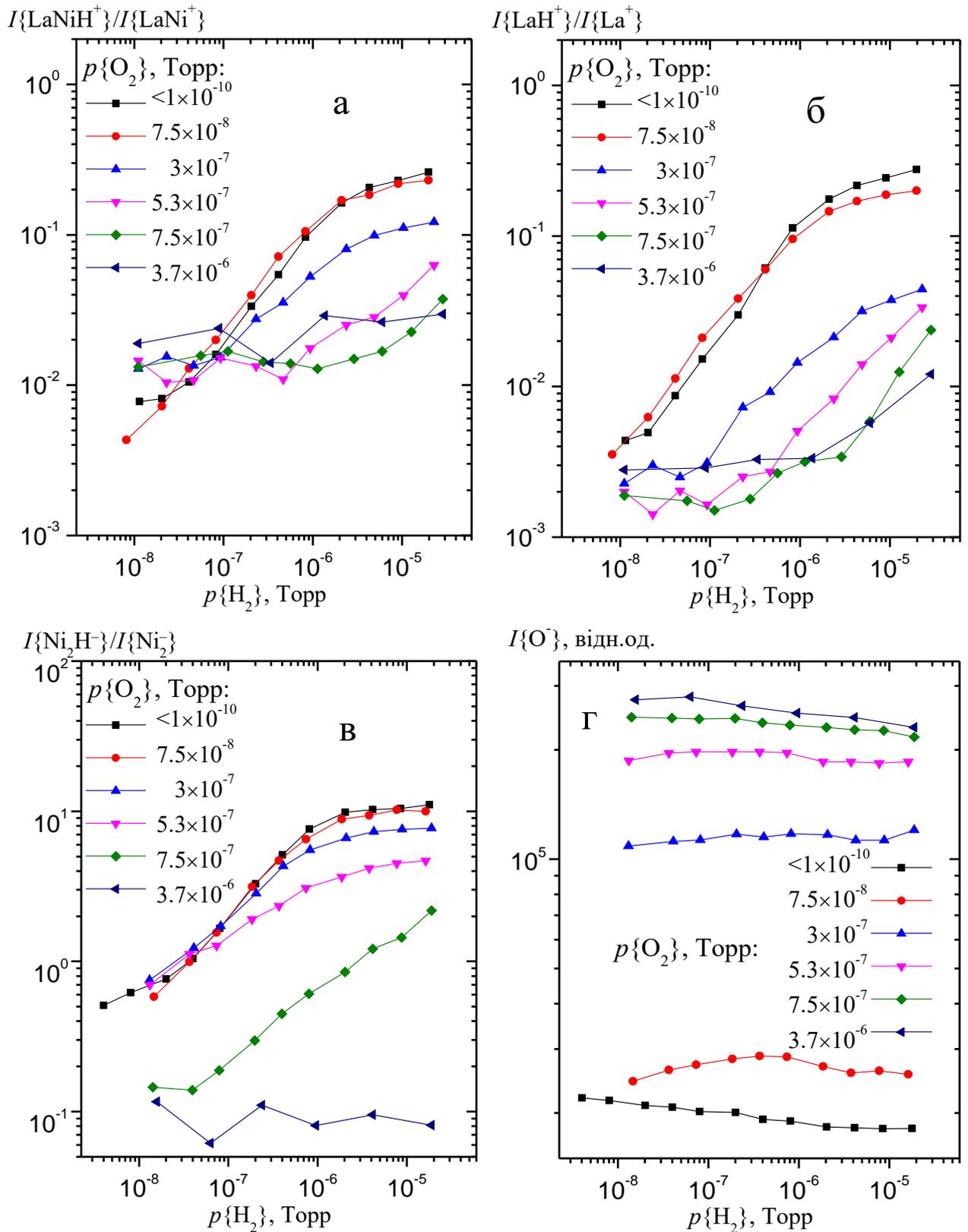


Рис. 5.10 а,б,в: Залежності відношень інтенсивностей емісії $I\{Me_nH^z\}/I\{Me^z\}$; г: залежності інтенсивностей емісії іонів O^- від парціального тиску водню, які виміряні при декількох значеннях парціального тиску кисню у камері зразка $LaNi_5$. Для побудови залежностей використано величини інтенсивностей емісії іонів з ^{58}Ni у складі.

При найбільших $p\{O_2\}$ не спостерігаються впливу $p\{H_2\}$ на I_{VI} , що свідчить про пасивацію поверхні сплаву щодо взаємодії з воднем. Наявність водню у складі поверхні в цих умовах обумовлена наявністю залишкового водню у складі об'єму зразка. Слід зауважити, що якщо для залежностей з Ni_2H^- спостерігається значне зниження при найбільших величинах $p\{O_2\}$, для $LaNiH^+$ та LaH^+ таке зниження менш значне: вагомою причиною цього є наявність підкладок (ізобарних інтерференцій) від VI інших типів ніж VVI, величина яких може залежати від кількості кисню у складі поверхні. Про це свідчить те, що відношення величин інтенсивностей для піків з $m/z = 198$ та 200 систематично не відповідає відношенню величин розповсюдженості ізотопів елементів у складі комплексу $LaNiH$ при великих $p\{O_2\}$ і малих $p\{H_2\}$, а відношення величин інтенсивностей піків з $m/z = 140$ (LaH), 142 , 144 при великих $p\{O_2\}$ приблизно відповідають відношенням для комплексу Ni_2C_2 .

5.4. Висновки до розділу 5

Визначено, що вплив кисню на емісію VI зі сплаву $LaNi_5$ є значнішим та складнішим за вплив водню. Вперше визначено, що зміни виходів поліатомних вторинних іонів $La_nNi_mO_k^\pm$ під впливом кисню, є результатом змін імовірності іонізації та змін відношення числа атомів кисню до числа атомів металу у складі поверхневої структури. Визначено, що результатом взаємодії кисню зі сплавом $LaNi_5$ є утворення на поверхні сплаву кисневмісної структури, яка включає обидва компонента сплаву. Така структура характеризується найбільшим значенням відношення числа атомів кисню до числа атомів металів у зовнішніх атомних шарах поверхні та рівномірним зменшенням цього відношення зі збільшенням глибини від поверхні. При збільшенні кількості кисню у складі поверхні $LaNi_5$ спочатку зменшується хемосорбційна ємність поверхні до водню, а при наближенні до насичення поверхні киснем зменшується імовірність дисоціативної адсорбції водню.

Результати досліджень, що наведені у цьому розділі дисертації опубліковані у роботах [3,4,14].

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розв'язано важливі наукові задачі – встановлено фізичні закономірності емісії вторинних іонів при бомбардуванні пучком прискорених іонів аргону поверхні сплавів в умовах присутності водню; – визначено характеристики процесів взаємодії водню з поверхнею гідридоутворюючих сплавів застосовуючи вторинну іонну мас спектрометрію.

1. Встановлено, що при бомбардуванні поверхні сплавів прискореними іонами Ar^+ присутність хемосорбованого водню на поверхні сплавів призводить до емісії водневмісних вторинних іонів, узагальнений склад яких $X_n Y_m H_k^\pm$ де X, Y (або Me) – атоми металів-компонентів сплаву, а їх виходи пов'язані з концентрацією водню на поверхні. Вперше показано, що тиск водню, температура зразка та густина струму пучка первинних іонів аргону зазвичай не впливають на зв'язок виходів водневмісних вторинних іонів з концентрацією. Це надає можливість *in situ* досліджувати і характеризувати процеси взаємодії сплавів з воднем, використовуючи емісію таких іонів для контролю концентрації водню на поверхні.
2. Вперше показано, що із порівняння впливу на інтенсивності емісії водневмісних вторинних іонів декількох різних експериментальних параметрів, зокрема температури зразка та парціального тиску водню, у складі поверхні зразка можна виявляти наявність ділянок поверхні різних металевих фаз що є у складі зразка, які відрізняються характеристиками їх взаємодії з воднем та наборами характерних для них вторинних іонів. Склад характерних вторинних іонів надає інформацію про елементний склад таких фаз, що розширює аналітичні можливості методу ВІМС.
3. Вперше встановлено, що виходи водневмісних вторинних іонів типів $Me_m H_k^\pm$ в загальному випадку нелінійно залежать від концентрації хемосорбованого водню на поверхні. Виявлено тенденцію збільшення ступеню залежності виходів від концентрації зі збільшенням k, а також, що лінійна залежність від концентрації притаманна лише виходам іонів з $k=1$ при концентраціях водню на поверхні значно менших від насичення. Встановлено, що при емісії іонів

$Me_mH_k^\pm$ із різних зразків, які мають метал-компонент Me, можливі к таких іонів однакові і співвідношення їх виходів подібні, однак характеристики залежностей їх виходів від концентрації загалом відрізняються між дослідженими зразками. За отриманими експериментальними даними встановлено, що формування іонів типів $Me_mH_k^\pm$ не може бути однозначно віднесено до котроїсь з двох базових моделей формування поліатомних вторинних іонів: атомно-комбінаційної моделі чи моделі прямої емісії. Ці особливості слід враховувати при ВІМС-аналізі водню на поверхні та у складі металів і сплавів.

4. Вперше розроблено аналітичну модель, яка описує одночасний комбінований вплив процесів адсорбції, абсорбції, десорбції та іонного бомбардування на концентрацію водню на поверхні та знайдено розв'язки основного рівняння моделі. Її застосування дозволило промоделювати покриття поверхні воднем в умовах наближених до експериментальних, проаналізувати вплив параметрів процесів на покриття у різних умовах та порівняти з експериментальними даними, що істотно допомогло їх інтерпретації та аналізу. Із застосуванням моделі визначено кількісні характеристики процесів взаємодії водню з поверхнею сплавів TiFe та Zr₂Fe.
5. Вперше за допомогою ВІМС встановлено що, імовірність дисоціативної адсорбції водню на поверхні сплавів TiFe та Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4} не залежить від температури у діапазоні від ~300 К до якнайменше 450 К. Вперше виявлено, що окрім хемосорбції водню на поверхні сплавів TiFe, LaNi₅ та Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}, атоми водню також мігрують до обмеженої кількості підповерхневих розташувань. Міграція характеризується наявністю активаційного бар'єру, величина якого найменша для Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}.
6. Встановлено, що окрім хемосорбції водню на поверхні сплавів Zr₂Fe, Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})₂, Zr₆₅V₃₀Ti₅ відбувається значна абсорбція водню у об'єм цих сплавів. Показано, що підвищення температури сплавів від ~300 К до ~600 К пришвидшує абсорбцію водню з поверхні у об'єм, а також збільшує ефективність поглинання водню. Вперше показано, що ефективність

поглинання водню при ~ 300 К обмежується процесом міграції водню з поверхні до об'єму або процесом його дифузії у приповерхневому об'ємі. Оцінка величини енергії активації $E_a = 0.6$ еВ процесу абсорбції водню з хемосорбційних станів до об'єму отримана для сплаву Zr_2Fe .

7. Визначено, що істотна десорбція водню з поверхні сплавів $TiFe$, $LaNi_5$, $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37}$ відбувається при температурах вище ~ 450 К. Для $TiFe$ вперше визначено, що швидкість десорбції відповідає величинам параметрів рівняння Поляні-Вігнера $\nu = 0.49 \div 2.4 \times 10^{14} \text{ c}^{-1}$ та $E_a = 1.6 \div 1.7$ еВ при концентраціях водню на поверхні значно менших від насичення, а при наближенні до насичення величини параметрів залежать від концентрації. Для Zr_2Fe , $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$, $Zr_{65}V_{30}Ti_5$ визначено, що десорбція поглинутого водню відбувається при температурах вище $\sim 500-700$ К, залежно від сплаву та кількості поглинутого водню. При максимумі десорбції, швидкість вивільнення водню зі зразків обмежується швидкістю прибуття водню до поверхні. Вперше визначено величину енергії активації $E_a = 1.85$ еВ асоціативної десорбції водню з поверхні сплаву Zr_2Fe при концентраціях водню на поверхні значно менших від насичення..
8. Вперше за допомогою ВІМС визначено, що результатом взаємодії кисню з поверхнею сплаву $LaNi_5$ є поступове утворення на поверхні кисневмісної структури, яка включає атоми і La і Ni. Вона характеризується найбільшою концентрацією кисню у зовнішньому атомному шарі поверхні та рівномірним її зменшенням зі збільшенням глибини. Вплив кисню призводить до значних змін спектру та виходів вторинних іонів, які обумовлені як змінами імовірностей іонізації, так і змінами відношення числа атомів кисню до числа атомів металу у складі поверхневої структури. При збільшенні кількості кисню у складі поверхні $LaNi_5$ спочатку зменшується хемосорбційна ємність поверхні до водню, а при наближенні до насичення поверхні киснем зменшується імовірність дисоціативної адсорбції водню.

З'ясовані закономірності емісії вторинних іонів у присутності водню та розроблена аналітична модель впливу поверхневих процесів та іонного

бомбардування на концентрацію водню у складі поверхні розширюють аналітичні можливості методу ВІМС та закладають основу для ВІМС-досліджень взаємодії водню з поверхнею металів та сплавів. Визначені характеристики процесів взаємодії водню з поверхнею гідридоутворюючих сплавів сприятимуть оптимізації умов їх використання та подальшим розробкам сплавів-накопичувачів водню.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] V. A. Litvinov, I. I. Okseniuk, D. I. Shevchenko, V. T. Koppe, V. V. Bobkov, and V. M. Chornous, “SIMS study of the surface of TiFe hydride forming alloy,” *Ukr. J. Phys.*, vol. 62, no. 3, pp. 195–201, 2017, <https://doi.org/10.15407/ujpe62.03.0195>.
- [2] V. A. Litvinov, I. I. Okseniuk, D. I. Shevchenko, and V. V. Bobkov, “SIMS study of the surface of lanthanum-based alloys,” *Ukr. J. Phys.*, vol. 62, no. 10, pp. 845–857, 2017, <https://doi.org/10.15407/ujpe62.10.0845>.
- [3] V. A. Litvinov, I. I. Okseniuk, D. I. Shevchenko, and V. V. Bobkov, “Secondary-ion mass spectrometry study of LaNi₅-hydrogen-oxygen system,” *Ukr. J. Phys.*, vol. 66, no. 8, pp. 723–735, Sep. 2021, <https://doi.org/10.15407/ujpe66.8.723>.
- [4] V. O. Litvinov, I. I. Okseniuk, D. I. Shevchenko, and V. V. Bobkov, “Sputtering of Oxides from LaNi₅ Surface,” *East Eur. J. Phys.*, no. 3, pp. 30–36, Sep. 2021, <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2021-3-04>.
- [5] I. I. Okseniuk, V. O. Litvinov, D. I. Shevchenko, I. O. Afanasieva, and V. V. Bobkov, “A Simplistic Analytical Model for Hydrogen Surface Coverage under the Influence of various Surface-related Processes and Ion Bombardment,” *East Eur. J. Phys.*, vol. 2, pp. 99–110, 2024, <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2024-2-08>.
- [6] I. Okseniuk and D. Shevchenko, “SIMS studies of hydrogen interaction with the TiFe alloy surface: hydrogen influence on secondary ion yields,” *Surf. Sci.*, vol. 716, A. 121963, Feb. 2022, <https://doi.org/10.1016/j.susc.2021.121963>.
- [7] I. I. Okseniuk, V. O. Litvinov, D. I. Shevchenko, R. L. Vasilenko, S. I. Bogatyrenko, and V. V. Bobkov, “Hydrogen interaction with Zr-based getter alloys in high vacuum conditions: In situ SIMS-TPD studies,” *Vacuum*, vol. 197, A. 110861, Mar. 2022, <https://doi.org/10.1016/J.VACUUM.2021.110861>.
- [8] I. I. Okseniuk, V. A. Litvinov, V. T. Koppe, D. I. Shevchenko, and V. V. Bobkov, “The study of surface of alloys for hydrogen storage by SIMS,” in *2015 International Young Scientists Forum on Applied Physics (YSF)*, Dnipropetrovsk: IEEE, Sep. 2015, pp. 1–1. <https://doi.org/10.1109/YSF.2015.7333250>.

- [9] В. О. Літвінов, В. Т. Коппе, Д. І. Шевченко, В. В. Бобков, and І. І. Оксенюк, “Дослідження поверхні гідридоутворюючого сплава TiFe методом ВІМС у вакуумі та в атмосфері водню,” у *Тези доповідей XIII Конференції з фізики високих енергій, ядерної фізики та прискорювачів*, Харків, 2015, с. 66.
- [10] І. І. Оксенюк, В. О. Літвінов, Д. І. Шевченко, and В. В. Бобков, “Вторинно-іонні мас-спектрометричні дослідження гідрування сплава-накопичувача водню на основі La,” у *Тези доповідей XIV Конференції з фізики високих енергій, ядерної фізики та прискорювачів*, Харків, 2016, с. 68.
- [11] V. A. Litvinov, I. I. Okseniuk, D. I. Shevchenko, and V. V. Bobkov, “The studies of surfaces of hydride-forming TiFe and LaNi₅ alloys by SIMS,” in *Proc. of 13th Kudowa Summer School “Towards fusion energy,”* Kudowa-Zdrój, 2016, p. 88.
- [12] І. І. Оксенюк, В. О. Літвінов, Д. І. Шевченко, and В. В. Бобков, “Дослідження поверхні гетерного сплаву Zr₂Fe при взаємодії з воднем методом ВІМС,” у *Тези доповідей XV Конференції з фізики високих енергій, ядерної фізики та прискорювачів*, Харків, 2017, с. 33.
- [13] І. І. Оксенюк, В. О. Літвінов, Д. І. Шевченко, and В. В. Бобков, “Дослідження кінетики процесів взаємодії водню з гетерним сплавом Zr₂Fe методом ВІМС,” у *Матер. Міжнародн. конф. молодих учених і аспірантів. “ІЕФ 2017,”* Ужгород, 2017, сс. 52–55.
- [14] І. І. Оксенюк, В. О. Літвінов, Д. І. Шевченко, and В. В. Бобков, “Дослідження процесів взаємодії кисню з поверхнею сплава-накопичувача водню LaNi₅,” у *Тези доповідей XVII Конференції з фізики високих енергій та ядерної фізики*, Харків, 2019, с. 49.
- [15] В. О. Літвінов, І. І. Оксенюк, Д. І. Шевченко, and В. В. Бобков, “ВІМС дослідження взаємодії сплава TiFe з киснем,” у *Тези доповідей XVIII Конференції з фізики високих енергій та ядерної фізики*, Харків, 2020, с. 107.
- [16] І. І. Оксенюк, В. О. Літвінов, Д. І. Шевченко, and В. В. Бобков, “Емісія вторинних іонів з поверхні сплавів за наявності хемосорбованого водню,” у

Тези доповідей XIX конференції з фізики високих енергій та ядерної фізики, Харків, 2021, с. 98.

- [17] I. I. Оксенюк, В. О. Літвінов, Д. І. Шевченко, and В. В. Бобков, “Концентрація адсорбату під впливом розпилення іонним бомбардуванням та інших процесів,” у *Міжнародна конференція "Ужгородська школа з атомної фізики та квантової електроніки*, Ужгород, 2022, с. 67.
- [18] I. I. Оксенюк, В. О. Літвінов, Д. І. Шевченко, and В. В. Бобков, “Аналітична модель зв'язку поверхневої концентрації водню із різними процесами в умовах ВІМС-вимірювань,” у *Тези доповідей XX Конференції з фізики високих енергій та ядерної фізики*, Харків, 2022, с. 47.
- [19] I. I. Okseniuk, V. O. Litvinov, and V. V. Bobkov, “Detection of alloys constitution heterogeneity by SIMS analysis of their interaction with hydrogen,” in *Abstracts of reports XXI conference of high energy physics and nuclear physics*, Kharkiv, 2023, p. 120.
- [20] D. F. Barofsky, U. Giessmann, and E. Barofsky, “Some experimental observations of liquid matrix effects in organic sims,” *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, vol. 53, no. C, pp. 319–322, Sep. 1983, [https://doi.org/10.1016/0020-7381\(83\)85121-3](https://doi.org/10.1016/0020-7381(83)85121-3).
- [21] J. Kolodziej, P. Czuba, P. Piatkowski, Z. Postawa, and M. Szymonski, “Electron-stimulated positive ion emission from NaCl crystal surface,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 116, no. 1–4, pp. 113–115, Aug. 1996, [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(96\)00019-5](https://doi.org/10.1016/0168-583X(96)00019-5).
- [22] J. J. Thomson, “LXXXIII. Rays of positive electricity,” *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 20, no. 118, pp. 752–767, Oct. 1910, <https://doi.org/10.1080/14786441008636962>.
- [23] K. Evans, “Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS,” in *Failure Analysis of Integrated Circuits*, Boston, MA: Springer US, 1999, pp. 229–240. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4919-2_14.
- [24] Y. M. Fogel', “SECONDARY ION EMISSION,” *Sov. Phys. Uspekhi*, vol. 10, no. 1, pp. 17–39, Jan. 1967,

- <https://doi.org/10.1070/PU1967v010n01ABEH003196>.
- [25] R. G. Wilson, F. A. Stevie, G. E. Lux, C. L. Kirschbaum, S. Frank, and J. Pallix, “Depth profiles, projected ranges, and secondary ion mass spectrometry relative sensitivity factors for more than 50 elements from hydrogen to uranium implanted into metals,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 51, no. 1–3, pp. 358–363, Apr. 1992, [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(92\)90264-B](https://doi.org/10.1016/0257-8972(92)90264-B).
- [26] P. Zalm, “Secondary ion mass spectrometry,” *Vacuum*, vol. 45, no. 6–7, pp. 753–772, Jun. 1994, [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(94\)90113-9](https://doi.org/10.1016/0042-207X(94)90113-9).
- [27] D. S. McPhail, “Applications of Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) in materials science,” *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 3, pp. 873–903, Feb. 2006, <https://doi.org/10.1007/s10853-006-6568-x>.
- [28] M. Betti, “Isotope ratio measurements by secondary ion mass spectrometry (SIMS) and glow discharge mass spectrometry (GDMS),” *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 242, no. 2–3. Elsevier, pp. 169–182, Apr. 01, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2004.11.022>.
- [29] J. Pisonero, B. Fernández, and D. Günther, “Critical revision of GD-MS, LA-ICP-MS and SIMS as inorganic mass spectrometric techniques for direct solid analysis,” in *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, The Royal Society of Chemistry, Aug. 2009, pp. 1145–1160. <https://doi.org/10.1039/b904698d>.
- [30] J. W. Valley *et al.*, “Presidential Address. Nano-and micro-geochronology in Hadean and Archean zircons by atom-probe tomography and SIMS: New tools for old minerals,” *Am. Mineral.*, vol. 100, no. 7, pp. 1355–1377, Jul. 2015, <https://doi.org/10.2138/am-2015-5134>.
- [31] A. K. Schmitt and T. Zack, “High-sensitivity U-Pb rutile dating by secondary ion mass spectrometry (SIMS) with an O²⁺ primary beam,” *Chem. Geol.*, vol. 332–333, pp. 65–73, Nov. 2012, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.023>.
- [32] T. Wirtz, O. De Castro, J.-N. Audinot, and P. Philipp, “Imaging and Analytics on the Helium Ion Microscope,” *Annu. Rev. Anal. Chem.*, vol. 12, no. 1, pp. 523–543, Jun. 2019, <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-061318-115457>.
- [33] T. Wirtz, P. Philipp, J.-N. Audinot, D. Dowsett, and S. Eswara, “High-resolution

- high-sensitivity elemental imaging by secondary ion mass spectrometry: from traditional 2D and 3D imaging to correlative microscopy.,” *Nanotechnology*, vol. 26, no. 43, p. 434001, Oct. 2015, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/43/434001>.
- [34] F. Vollnhals and T. Wirtz, “Correlative Microscopy in 3D: Helium Ion Microscopy-Based Photogrammetric Topography Reconstruction Combined with in situ Secondary Ion Mass Spectrometry,” *Anal. Chem.*, vol. 90, no. 20, pp. 11989–11995, Oct. 2018, <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b02530>.
- [35] L. Pillatsch, F. Östlund, and J. Michler, “FIBSIMS: A review of secondary ion mass spectrometry for analytical dual beam focussed ion beam instruments,” *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 65, no. 1. Elsevier Ltd, pp. 1–19, Feb. 01, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2018.10.001>.
- [36] J. S. Fletcher, “Latest applications of 3D ToF-SIMS bio-imaging,” *Biointerphases*, vol. 10, no. 1, p. 018902, Mar. 2015, <https://doi.org/10.1116/1.4907727>.
- [37] A. Benninghoven, “Surface analysis by Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS),” *Surf. Sci.*, vol. 299–300, no. C, pp. 246–260, Jan. 1994, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(94\)90658-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)90658-0).
- [38] J. C. Vickerman, “Impact of mass spectrometry in surface analysis,” *Analyst*, vol. 119, no. 4, pp. 513–523, Jan. 1994, <https://doi.org/10.1039/AN9941900513>.
- [39] A. Brown and J. C. Vickerman, “Static sims studies of adsorbate structure. II. CO adsorption on Pd(111); adsorbate-adsorbate interactions on Ru(001), Ni(111) and Pd(111),” *Surf. Sci.*, vol. 124, no. 1, pp. 267–278, Jan. 1983, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(83\)90349-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(83)90349-7).
- [40] R. Souda and T. Aizawa, “Crystallization kinetics of water on graphite,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 34, pp. 21856–21863, 2018, <https://doi.org/10.1039/c8cp03000f>.
- [41] C. S. Zhang, B. Li, and P. R. Norton, “The study of hydrogen segregation on Zr(0001) and Zr(1010) surfaces by static secondary ion mass spectroscopy, work

- function, Auger electron spectroscopy and nuclear reaction analysis,” *J. Alloys Compd.*, vol. 231, no. 1–2, pp. 354–363, Dec. 1995, [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01847-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01847-6).
- [42] A. Benninghoven, “Die Analyse monomolekularer Festkörperoberflächenschichten mit Hilfe der Sekundärionenemission,” *Zeitschrift für Phys.*, vol. 230, no. 5, pp. 403–417, Oct. 1970, <https://doi.org/10.1007/BF01394486>.
- [43] A. Benninghoven, “Observing surface oxidation of molybdenum with the statical method of secondary ion mass spectroscopy,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 6, no. 6, pp. 626–628, Sep. 1970, [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(70\)85243-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(70)85243-5).
- [44] H. Liebl, “SIMS instrumentation and imaging techniques,” *Scanning*, vol. 3, no. 2, pp. 79–89, Jan. 1980, <https://doi.org/10.1002/SCA.4950030203>.
- [45] J. C. Vickerman and N. Winograd, “SIMS-A precursor and partner to contemporary mass spectrometry,” *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 377, no. 1, pp. 568–579, 2015, <https://doi.org/10.1016/J.IJMS.2014.06.021>.
- [46] N. Winograd, “Characterization of solids and surfaces using ion beams and mass spectrometry,” *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 13, no. 4. Pergamon, pp. 285–375, Jan. 01, 1981. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(81\)90001-7](https://doi.org/10.1016/0079-6786(81)90001-7).
- [47] J. C. Vickerman, “Molecular Surface Mass Spectrometry by SIMS,” in *Surface Analysis - The Principal Techniques: Second Edition*, John Wiley and Sons, 2009, pp. 113–205. <https://doi.org/10.1002/9780470721582.ch4>.
- [48] P. Van Der Heide, “Secondary Ion Mass Spectrometry: An Introduction to Principles and Practices,” *Second. Ion Mass Spectrom. An Introd. to Princ. Pract.*, vol. 9781118480489, pp. 1–365, Sep. 2014, <https://doi.org/10.1002/9781118916780>.
- [49] A. Benninghoven, F. G. Rüdener, and H. W. Werner, *Secondary ion mass spectrometry : basic concepts, instrumental aspects, applications, and trends*. J. Wiley, 1987.
- [50] В. Т. Черепин, *Ионный микрозондовый анализ*. Киев: Наукова Думка, 1992.
- [51] В. Т. Черепин, *Ионный зонд*. Киев: Наукова Думка, 1981.

- [52] G. L. Fisher *et al.*, “A New Method and Mass Spectrometer Design for TOF-SIMS Parallel Imaging MS/MS,” *Anal. Chem.*, vol. 88, no. 12, pp. 6433–6440, Jun. 2016, <https://doi.org/10.1021/ACS.ANALCHEM.6B01022>.
- [53] E. Niehuis, T. Heller, H. Feld, and A. Benninghoven, “Design and performance of a reflectron based time-of-flight secondary ion mass spectrometer with electrodynamic primary ion mass separation,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 5, no. 4, p. 1243, Jun. 1998, <https://doi.org/10.1116/1.574781>.
- [54] N. S. Smith, P. P. Tesch, N. P. Martin, and D. E. Kinion, “A high brightness source for nano-probe secondary ion mass spectrometry,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 4, pp. 1606–1609, Dec. 2008, <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2008.05.141>.
- [55] A. V. Steele, A. Schwarzkopf, J. J. McClelland, and B. Knuffman, “High-brightness cs focused ion beam from a cold-atomic-beam ion source,” *Nano Futur.*, vol. 1, no. 1, Jun. 2017, <https://doi.org/10.1088/2399-1984/AA6A48>.
- [56] L. Pillatsch and T. Wirtz, “SIMS using O⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻ and I⁻ primary ion bombardment,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 44, no. 10, pp. 1370–1372, Oct. 2012, <https://doi.org/10.1002/sia.5066>.
- [57] T. Miyamoto, S. Numao, T. Hasegawa, and A. Karen, “Origin of differences between MCs⁺ and MCs²⁺ SIMS depth profiles,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 45, no. 1, pp. 101–102, Jan. 2013, <https://doi.org/10.1002/SIA.5163>.
- [58] R. Liu and A. T. S. Wee, “Sub-keV secondary ion mass spectrometry depth profiling: Comparison of sample rotation and oxygen flooding,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 231–232, pp. 653–657, Jun. 2004, <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2004.03.136>.
- [59] Z. X. Jiang *et al.*, “Low energy secondary ion mass spectrometry with sub-keV O₂⁺ beams at glancing incidence,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 26, no. 5, p. 1120, Jul. 2008, <https://doi.org/10.1116/1.2952449>.
- [60] A. R. Chanbasha and A. T. S. Wee, “Ultralow-energy SIMS for shallow semiconductor depth profiling,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 4, pp. 1307–1310,

- Dec. 2008, <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2008.05.030>.
- [61] M. Meuris, P. De Bisschop, J. F. Leclair, and W. Vandervorst, "Determination of the angle of incidence in a Cameca IMS-4f SIMS instrument," *Surf. Interface Anal.*, vol. 14, no. 11, pp. 739–743, Nov. 1989, <https://doi.org/10.1002/sia.740141110>.
- [62] N. Winograd, "Imaging mass spectrometry on the nanoscale with cluster ion beams," *Anal. Chem.*, vol. 87, no. 1, pp. 328–333, Jan. 2015, <https://doi.org/10.1021/AC503650P>.
- [63] K. Shen, A. Wucher, and N. Winograd, "Molecular Depth Profiling with Argon Gas Cluster Ion Beams," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 27, pp. 15316–15324, Jul. 2015, <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.5B03482>.
- [64] J. L. S. Lee, S. Ninomiya, J. Matsuo, I. S. Gilmore, M. P. Seah, and A. G. Shard, "Organic depth profiling of a nanostructured delta layer reference material using large argon cluster ions," *Anal. Chem.*, vol. 82, no. 1, pp. 98–105, 2010, <https://doi.org/10.1021/ac901045q>.
- [65] R. Behrisch, "Introduction and overview BT - Sputtering by Particle Bombardment I: Physical Sputtering of Single-Element Solids," R. Behrisch, Ed., Springer Berlin Heidelberg, 1981, pp. 1–8. https://doi.org/10.1007/3540105212_6.
- [66] R. Behrisch, *Sputtering by Particle Bombardment II: Sputtering of Alloys and Compounds, Electron and Neutron Sputtering, Surface Topography*, vol. 52. 1983. <https://doi.org/10.1007/3-540-12593-0>.
- [67] Y. Yamamura and H. Tawara, "Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence," *At. Data Nucl. Data Tables*, vol. 62, no. 2, pp. 149–253, Mar. 1996, <https://doi.org/10.1006/adnd.1996.0005>.
- [68] Y. Yamamura, Y. Itikawa, and N. Itoh, *Angular Dependence of Sputtering Yields of Monatomic Solids*. Nagoya Univ. (Japan). Inst. of Plasma Physics, 1983.
- [69] W. Eckstein, "Sputtering Yields," in *Sputtering by Particle Bombardment*, Springer Berlin Heidelberg, 2007, pp. 33–187. https://doi.org/10.1007/978-3-540-44502-9_3.

- [70] G. Betz and K. Wien, “Energy and angular distributions of sputtered particles,” *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, vol. 140, no. 1. Elsevier, pp. 1–110, Dec. 01, 1994. [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(94\)04052-4](https://doi.org/10.1016/0168-1176(94)04052-4).
- [71] J. Bohdanský, “A universal relation for the sputtering yield of monatomic solids at normal ion incidence,” *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B*, vol. 2, no. 1–3, pp. 587–591, Mar. 1984, [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(84\)90271-4](https://doi.org/10.1016/0168-583X(84)90271-4).
- [72] U. Littmark and S. Fedder, “Primary recoil contribution to low energy light ion sputtering,” *Nucl. Instruments Methods*, vol. 194, no. 1–3, pp. 607–610, Mar. 1982, [https://doi.org/10.1016/0029-554X\(82\)90590-0](https://doi.org/10.1016/0029-554X(82)90590-0).
- [73] G. Falcone and F. Gullo, “Sputtering by light-ion bombardment,” *Phys. Lett. A*, vol. 125, no. 8, pp. 432–434, Nov. 1987, [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(87\)90178-2](https://doi.org/10.1016/0375-9601(87)90178-2).
- [74] G. Falcone, “Theory of collisional sputtering,” *Surf. Sci.*, vol. 187, no. 1, pp. 212–222, Aug. 1987, [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(87\)80133-4](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(87)80133-4).
- [75] P. Sigmund, “Mechanisms and theory of physical sputtering by particle impact,” *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B*, vol. 27, no. 1, pp. 1–20, Jun. 1987, [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(87\)90004-8](https://doi.org/10.1016/0168-583X(87)90004-8).
- [76] M. W. Thompson, “II. The energy spectrum of ejected atoms during the high energy sputtering of gold,” *Philos. Mag.*, vol. 18, no. 152, pp. 377–414, 1968, <https://doi.org/10.1080/14786436808227358>.
- [77] R. A. Baragiola, “Sputtering: Survey of observations and derived principles,” *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 362, no. 1814. Royal Society, pp. 29–53, Jan. 15, 2004. <https://doi.org/10.1098/rsta.2003.1301>.
- [78] T. Ono, T. Kenmotsu, and T. Muramoto, “Simulation of the Sputtering Process,” in *Springer Series in Materials Science*, vol. 109, Springer Verlag, 2008, pp. 1–42. https://doi.org/10.1007/978-3-540-76664-3_1.
- [79] M. P. Seah, “An accurate semi-empirical equation for sputtering yields, II: For neon, argon and xenon ions,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B*

- Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 229, no. 3–4, pp. 348–358, Apr. 2005, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.12.129>.
- [80] W. Eckstein and H. M. Urbassek, “Computer Simulation of the Sputtering Process,” in *Sputtering by Particle Bombardment*, Springer Berlin Heidelberg, 2007, pp. 21–31. https://doi.org/10.1007/978-3-540-44502-9_2.
- [81] V. Ignatova, D. Karpuzov, I. Chakarov, and I. Katardjiev, “Computer simulations of surface analysis using ion beams,” *Progress in Surface Science*, vol. 81, no. 6–7. Pergamon, pp. 247–335, Jan. 01, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2006.03.003>.
- [82] K. L. Merkle and W. Jäger, “Direct observation of spike effects in heavy-ion sputtering,” *Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop.*, vol. 44, no. 4, pp. 741–762, 1981, <https://doi.org/10.1080/01418618108239546>.
- [83] S. Ninomiya, K. Ichiki, T. Seki, T. Aoki, and J. Matsuo, “The emission process of secondary ions from solids bombarded with large gas cluster ions,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 267, no. 16, pp. 2601–2604, Aug. 2009, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.05.019>.
- [84] R. E. Johnson and R. Evatt, “Thermal spikes and sputtering yields,” *Radiat. Eff.*, vol. 52, no. 3–4, pp. 187–190, 1980, <https://doi.org/10.1080/00337578008210031>.
- [85] P. Sigmund and C. Claussen, “Sputtering from elastic-collision spikes in heavy-ion-bombarded metals,” *J. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 2, pp. 990–993, 1981, <https://doi.org/10.1063/1.328790>.
- [86] H. M. Urbassek and J. Michl, “A gas-flow model for the sputtering of condensed gases,” *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B*, vol. 22, no. 4, pp. 480–490, Apr. 1987, [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(87\)90146-7](https://doi.org/10.1016/0168-583X(87)90146-7).
- [87] R. Kelly, “Thermal sputtering as a gas-dynamic process,” *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B*, vol. 46, no. 1–4, pp. 441–447, Feb. 1990, [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(90\)90744-F](https://doi.org/10.1016/0168-583X(90)90744-F).
- [88] J. Sunner, M. G. Ikonomou, and P. Kebarle, “SIMS spectra of alcohols and the

- phase explosion model of desorption ionization,” *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, vol. 82, no. 3, pp. 221–237, Mar. 1988, [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(88\)80017-X](https://doi.org/10.1016/0168-1176(88)80017-X).
- [89] Y. Kitazoe, N. Hiraoka, and Y. Yamamura, “Hydrodynamical analysis of non-linear sputtering yields,” *Surf. Sci.*, vol. 111, no. 3, pp. 381–394, Nov. 1981, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(81\)90396-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(81)90396-4).
- [90] I. S. Bitensky and E. S. Parilis, “Shock wave mechanism for cluster emission and organic molecule desorption under heavy ion bombardment,” *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B*, vol. 21, no. 1–4, pp. 26–36, Jan. 1987, [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(87\)90135-2](https://doi.org/10.1016/0168-583X(87)90135-2).
- [91] Johnson, Sundqvist, Hedin, and Fenyö, “Sputtering by fast ions based on a sum of impulses,” *Phys. Rev. B. Condens. Matter*, vol. 40, no. 1, pp. 49–53, Jul. 1989, <https://doi.org/10.1103/physrevb.40.49>.
- [92] E. Armon, E. Zemel, A. Bekkerman, V. Bernstein, B. Tsipinyuk, and E. Kolodney, “Emission of velocity-correlated clusters in fullerene-solid single collision and diagnostics of the impact energized subsurface nanovolume,” *J. Chem. Phys.*, vol. 150, no. 20, p. 204705, May 2019, <https://doi.org/10.1063/1.5089874>.
- [93] G. Betz, “Alloy sputtering,” *Surf. Sci.*, vol. 92, no. 1, pp. 283–309, Feb. 1980, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(80\)90258-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(80)90258-7).
- [94] J. S. Williams, “Materials modification with ion beams,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 49, no. 5, p. 491, May 1986, <https://doi.org/10.1088/0034-4885/49/5/001>.
- [95] R. Kelly, “On the problem of whether mass or chemical bonding is more important to bombardment-induced compositional changes in alloys and oxides,” *Surf. Sci. Lett.*, vol. 100, no. 1, p. A385, Oct. 1980, [https://doi.org/10.1016/0167-2584\(80\)90206-6](https://doi.org/10.1016/0167-2584(80)90206-6).
- [96] A. Oliva, R. Kelly, and G. Falcone, “Sputtering of multicomponent materials: The diffusion limit,” *Surf. Sci.*, vol. 166, no. 2–3, pp. 403–418, Feb. 1986, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(86\)90688-6](https://doi.org/10.1016/0039-6028(86)90688-6).
- [97] R. Kelly, “Bombardment-induced compositional change with alloys, oxides,

- oxysalts, and halides: II. The role of segregation,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 39, no. 1–4, pp. 43–56, Mar. 1989, [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(89\)90739-8](https://doi.org/10.1016/0168-583X(89)90739-8).
- [98] R. Kelly, “Bombardment-induced compositional change with alloys, oxides, oxysalts and halides III. The role of chemical driving forces,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 115, no. C, pp. 11–24, Aug. 1989, [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(89\)90650-3](https://doi.org/10.1016/0921-5093(89)90650-3).
- [99] A. T. Motta, “Amorphization of intermetallic compounds under irradiation — A review,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 244, no. 3, pp. 227–250, Apr. 1997, [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(96\)00740-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(96)00740-4).
- [100] N. Winograd, “The magic of cluster SIMS,” *Anal. Chem.*, vol. 77, no. 7, Apr. 2005, <https://doi.org/10.1021/AC053355F>.
- [101] A. Wucher, “Molecular secondary ion formation under cluster bombardment: A fundamental review,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 19, pp. 6482–6489, Jul. 2006, <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2006.02.070>.
- [102] R. Cuerno and A. L. Barabási, “Dynamic Scaling of Ion-Sputtered Surfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, no. 23, p. 4746, Jun. 1995, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.4746>.
- [103] P. A. W. Van der Heide, M. S. Lim, S. S. Perry, and J. Bennett, “A systematic study of the surface roughening and sputter rate variations occurring during SIMS ultrashallow depth profile analysis of Si with Cs+,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 201, no. 2, pp. 413–425, Feb. 2003, [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)01647-6](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)01647-6).
- [104] A. Takano *et al.*, “Evaluation of SIMS depth resolution using delta-doped multilayers and mixing–roughness-information depth model,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 203–204, pp. 294–297, Jan. 2003, [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00662-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00662-1).
- [105] K. Schlueter *et al.*, “Absence of a Crystal Direction Regime in which Sputtering Corresponds to Amorphous Material,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 125, no. 22, Nov. 2020, <https://doi.org/10.1103/PHYSREVLETT.125.225502>.

- [106] В. И. Векслер, *Вторичная ионная эмиссия металлов*. Москва: Наука, 1978.
- [107] В. Т. Черепин and М. А. Васильев, *Вторичная ионно-ионная эмиссия металлов и сплавов*. Киев: Наукова Думка, 1975.
- [108] В. А. Литвинов and А. Г. Коваль, *Энергетические характеристики вторичной ионной эмиссии материалов с различной электронной структурой*. Харків: О. А. Мірошниченко, 2021.
- [109] P. Williams, “The sputtering process and sputtered ion emission,” *Surf. Sci.*, vol. 90, no. 2, pp. 588–634, Dec. 1979, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(79\)90363-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(79)90363-7).
- [110] A. Benninghoven, “Surface analysis by Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS),” *Surf. Sci.*, vol. 299–300, no. C, pp. 246–260, Jan. 1994, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(94\)90658-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)90658-0).
- [111] R. J. Colton, M. M. Ross, and D. A. Kidwell, “Secondary ion mass spectrometry: Polyatomic and molecular ion emission,” *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B*, vol. 13, no. 1–3, pp. 259–277, Mar. 1986, [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(86\)90513-6](https://doi.org/10.1016/0168-583X(86)90513-6).
- [112] R. G. Wilson, F. A. Stevie, and C. W. Magee, *Secondary ion mass spectrometry: a practical handbook for depth profiling and bulk impurity analysis*. New York: Wiley, 1989.
- [113] R. J. Colton, “Molecular secondary ion mass spectrometry (SIMS).,” in *Journal of vacuum science & technology*, American Vacuum Society AVS, Apr. 1980, pp. 737–747. <https://doi.org/10.1116/1.570938>.
- [114] Z. Sroubek, “Formation of ions in sputtering,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 44, no. 3, pp. 317–328, Jan. 1989, [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(89\)80035-7](https://doi.org/10.1016/0584-8547(89)80035-7).
- [115] A. Wucher, “Formation of atomic secondary ions in sputtering,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 4, pp. 1194–1200, Dec. 2008, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.05.252>.
- [116] T. B. Lill, W. F. Callaway, M. J. Pellin, and D. M. Gruen, “Abundance and depth of origin of neutral and ionic clusters sputtered from a liquid gallium-indium

- eutectic alloy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 73, no. 12, pp. 1719–1722, 1994, <https://doi.org/10.1103/PHYSREVLETT.73.1719>.
- [117] V. I. Shulga, “Depth-dependent angular distribution of sputtered atoms,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 155, no. 4, pp. 382–394, Sep. 1999, [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00465-6](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00465-6).
- [118] T. Lautenschläger and C. Bundesmann, “Reactive ion beam sputtering of Ti: Influence of process parameters on angular and energy distribution of sputtered and backscattered particles,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 35, no. 4, p. 041001, Jun. 2017, <https://doi.org/10.1116/1.4985050>.
- [119] K. Franzreb, A. Pratt, S. Splinter, and P. van der Heide, “Identification of LEIS contributions observed in the ion kinetic energy distributions collected on a Cameca IMS-3f SIMS instrument,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 26, no. 8, pp. 597–605, 1998, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199807\)26:83.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199807)26:83.0.CO;2-I).
- [120] C. Bundesmann and A. Hellmich, “Energy distributions of secondary ions for the Ar ion beam sputtering of indium tin oxide,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 38, no. 6, p. 064002, Nov. 2020, <https://doi.org/10.1116/6.0000516>.
- [121] K. Wittmaack, “Gas-phase ionisation of sputtered rare gas atoms,” *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 269, no. 1–2, pp. 24–33, Jan. 2008, <https://doi.org/10.1016/J.IJMS.2007.09.006>.
- [122] A. F. Hedrick, T. F. Moran, K. J. McCann, and M. R. Flannery, “Charge transfer cross sections in argon ion–diatomic molecule collisions,” *J. Chem. Phys.*, vol. 66, no. 1, p. 24, Aug. 2008, <https://doi.org/10.1063/1.433673>.
- [123] C. J. Latimer, “Near-resonant charge transfer in collisions of rare-gas ions with simple molecules within the energy range 4–45 keV,” *J. Phys. B At. Mol. Phys.*, vol. 10, no. 3, pp. 515–522, 1977, <https://doi.org/10.1088/0022-3700/10/3/020>.
- [124] C. A. Andersen and J. R. Hinthorne, “Thermodynamic Approach to the Quantitative Interpretation of Sputtered Ion Mass Spectra,” *Anal. Chem.*, vol. 45, no. 8, pp. 1421–1438, Jul. 1973, <https://doi.org/10.1021/ac60330a034>.
- [125] A. Benninghoven, “Developments in secondary ion mass spectroscopy and

- applications to surface studies,” *Surf. Sci.*, vol. 53, no. 1, pp. 596–625, Dec. 1975, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(75\)90158-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(75)90158-2).
- [126] K. Wittmaack, “Energy dependence of the secondary ion yield of metals and semiconductors,” *Surf. Sci.*, vol. 53, no. 1, pp. 626–635, Dec. 1975, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(75\)90159-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(75)90159-4).
- [127] V. A. Litvinov, A. G. Koval’, and S. V. Gritsaenko, “The Yield of Secondary-Ion Emission from the Surface of Metals, Semiconductors, and Dielectrics,” *J. Commun. Technol. Electron.*, vol. 43, no. 10, pp. 1170–1176, 1998.
- [128] R. G. Wilson and S. W. Novak, “Systematics of secondary-ion-mass spectrometry relative sensitivity factors versus electron affinity and ionization potential for a variety of matrices determined from implanted standards of more than 70 elements,” *Journal of Applied Physics*, vol. 69, no. 1. American Institute of PhysicsAIP, pp. 466–474, Jun. 04, 1991. <https://doi.org/10.1063/1.347687>.
- [129] K. Wittmaack, “Novel model of negative secondary ion formation and its use to refine the electronegativity of almost fifty elements,” *Anal. Chem.*, vol. 86, no. 12, pp. 5962–5968, Jun. 2014, <https://doi.org/10.1021/AC501006G>.
- [130] D. Stulik, “Secondary ion emission from binary Fe-Cr, Fe-Ni, Cr-Ni and ternary Fe-Cr-Ni alloys: Chemical and physical matrix effects,” *Appl. Phys. A Solids Surfaces*, vol. 42, no. 3, pp. 239–243, Mar. 1987, <https://doi.org/10.1007/BF00620607>.
- [131] W. Reuter, “Secondary ion emission from metal targets under carbon trifluoride ion (CF₃⁺) and oxygen ion (O₂⁺) bombardment,” *Anal. Chem.*, vol. 59, no. 17, pp. 2081–2087, 2002, <https://doi.org/10.1021/AC00144A017>.
- [132] H. Gnaser, “Exponential scaling of sputtered negative-ion yields with transient work-function changes on-bombarded surfaces,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 54, no. 23, pp. 16456–16459, 1996, <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.54.16456>.
- [133] K. Wittmaack, “Unravelling the secrets of Cs controlled secondary ion formation: Evidence of the dominance of site specific surface chemistry, alloying and ionic bonding,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 68, no. 1, pp. 108–230, Mar. 2013,

- <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2012.11.001>.
- [134] P. A. W. van der Heide, “Secondary ion emission from Ti, V, Cu, Ag and Au surfaces under KeV Cs⁺ irradiation,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 229, no. 1, pp. 35–45, Feb. 2005, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.10.091>.
- [135] K. J. Snowdon and R. J. MacDonald, “Secondary ion energy spectra of polycrystalline transition metals and aluminium,” *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, vol. 28, no. 3, pp. 233–256, 1978, [https://doi.org/10.1016/0020-7381\(78\)80089-8](https://doi.org/10.1016/0020-7381(78)80089-8).
- [136] H. Gnaser, “Energy and Angular Distributions of Sputtered Species,” in *Sputtering by Particle Bombardment*, Springer Berlin Heidelberg, 2007, pp. 231–328. https://doi.org/10.1007/978-3-540-44502-9_5.
- [137] W. O. Hofer, “Angular, energy, and mass distribution of sputtered particles,” in *Sputtering by Particle Bombardment III*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1991, pp. 15–90. https://doi.org/10.1007/3540534288_16.
- [138] C. Bundesmann and A. Hellmich, “Energy distributions of secondary ions for the Ar ion beam sputtering of indium tin oxide,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 38, no. 6, p. 064002, Nov. 2020, <https://doi.org/10.1116/6.0000516>.
- [139] R. Feder, C. Bundesmann, H. Neumann, and B. Rauschenbach, “Ion beam sputtering of germanium – Energy and angular distribution of sputtered and scattered particles,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 334, pp. 88–95, Sep. 2014, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2014.05.009>.
- [140] А. Г. Коваль, В. А. Литвинов, and Б. М. Физгеер, “Исследование энергетических спектров вторичных ионов,” *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, vol. 49, no. 9, pp. 1816–1820, 1985.
- [141] A. R. Bayly and R. J. Macdonald, “The energy spectra of secondary ions emitted during ion bombardment,” *Radiat. Eff.*, vol. 34, no. 4, pp. 169–181, Jan. 1977, <https://doi.org/10.1080/00337577708233145>.
- [142] S. Sun *et al.*, “Sputtering of Ag under C 60⁺ and Ga + projectile bombardment,”

- in *Applied Surface Science*, Elsevier, Jun. 2004, pp. 64–67.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.03.034>.
- [143] A. Tolstogousov, S. Daolio, C. Pagura, and C. L. Greenwood, “Energy distributions of secondary ions sputtered from aluminium and magnesium by Ne⁺, Ar⁺ and O₂⁺: A comprehensive study,” *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 214, no. 3, pp. 327–337, Mar. 2002, [https://doi.org/10.1016/S1387-3806\(02\)00523-7](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(02)00523-7).
- [144] A. Tolstogousov, S. F. Belykh, M. Stepanova, S. K. Dew, and C. Pagura, “Characterization Of Al + Secondary Ion Emission Produced By Ne + And Ar + Bombardment Of Aluminium Surface,” *Surf. Rev. Lett.*, vol. 11, no. 04n05, pp. 391–401, Aug. 2004, <https://doi.org/10.1142/S0218625X04006281>.
- [145] C. Bundesmann and T. Amelal, “Secondary particle properties for the ion beam sputtering of TiO₂ in a reactive oxygen atmosphere,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 485, pp. 391–401, Aug. 2019, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.078>.
- [146] K. Wittmaack, “On the mechanism of cluster emission in sputtering,” *Phys. Lett. A*, vol. 69, no. 5, pp. 322–325, Jan. 1979, [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(79\)90421-3](https://doi.org/10.1016/0375-9601(79)90421-3).
- [147] A. Wucher, N. K. Dzhemilev, I. V. Veryovkin, and S. V. Verkhoturov, “Fragmentation lifetimes and the internal energy of sputtered clusters,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 149, no. 3, pp. 285–293, Feb. 1999, [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(98\)00805-2](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(98)00805-2).
- [148] H. Gnaser, “Singly- and doubly-negative carbon clusters in sputtering: Energy spectra, abundance distributions and unimolecular fragmentation,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 149, no. 1–2, pp. 38–52, Jan. 1999, [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(98\)00756-3](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(98)00756-3).
- [149] K. J. Snowdon, “A new technique to study the stages of oxidation of metals using oxidation induced changes in the shape of secondary ion energy spectra,” *Corros. Sci.*, vol. 20, no. 1, pp. 53–61, Jan. 1980, [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(80\)90109-2](https://doi.org/10.1016/0010-938X(80)90109-2).

- [150] M. A. Rudat and G. H. Morrison, "The effects of oxygen and nitrogen adsorption on secondary ion energy spectra," *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, vol. 30, no. 3–4, pp. 233–250, Jul. 1979, [https://doi.org/10.1016/0020-7381\(79\)83002-8](https://doi.org/10.1016/0020-7381(79)83002-8).
- [151] S. J. Splinter, P. A. W. van der Heide, A. Lin, and N. S. McIntyre, "Use of Zr-secondary ion energy distributions and factor analysis to construct chemical-state depth profiles in SIMS," *Surf. Interface Anal.*, vol. 23, no. 9, pp. 573–580, Aug. 1995, <https://doi.org/10.1002/sia.740230902>.
- [152] K. Wittmaack, "The Effect of Work Function Changes on Secondary Ion Energy Spectra," *Phys. Scr.*, vol. T6, pp. 71–75, Jan. 1983, <https://doi.org/10.1088/0031-8949/1983/T6/011>.
- [153] H. Gnaser, "Initial stages of cesium incorporation on keV-Cs⁺-irradiated surfaces: Positive-ion emission and work-function changes," *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 23, pp. 17141–17146, Dec. 1996, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.17141>.
- [154] C. Pellet, C. Schwebel, and C. Resseguier, "Angular resolved energy distribution of secondary ions emitted from a silicon target sputtered by rare gas ions under oblique incidence," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 78, no. 1–4, pp. 294–299, May 1993, [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(93\)95814-L](https://doi.org/10.1016/0168-583X(93)95814-L).
- [155] V. E. Yurasova, V. T. Cherepin, and Y. A. Ryzhov, "Structure effects in secondary ion emission of metals and alloys," *J. Surf. Investig. X-ray, Synchrotron Neutron Tech.*, vol. 5, no. 3, pp. 465–483, Jun. 2011, <https://doi.org/10.1134/S1027451011050181>.
- [156] R. A. Gibbs, S. P. Holland, K. E. Foley, B. J. Garrison, and N. Winograd, "Energy and angle resolved SIMS studies of CO on Ni(001)," *J. Chem. Phys.*, vol. 76, no. 1, p. 684, Oct. 1998, <https://doi.org/10.1063/1.442722>.
- [157] M. L. Yu, "Velocity Dependence of the Ionization Probability of Sputtered Atoms," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 47, no. 18, p. 1325, Nov. 1981, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.47.1325>.
- [158] P. Williams, "On mechanisms of sputtered ion emission," *Appl. Surf. Sci.*, vol.

- 13, no. 1–2, pp. 241–259, Aug. 1982, [https://doi.org/10.1016/0378-5963\(82\)90030-7](https://doi.org/10.1016/0378-5963(82)90030-7).
- [159] A. Wucher, B. Weidtmann, and A. Duvenbeck, “A microscopic view of secondary ion formation,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 303, pp. 108–111, May 2013, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.12.020>.
- [160] Y. Kudriavtsev, A. Villegas, S. Gallardo, and R. Asomoza, “Probability of ionization of sputtered particles as a function of their energy,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 7, pp. 2059–2066, Jan. 2008, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.08.032>.
- [161] Y. Kudriavtsev, S. Gallardo, A. Villegas, G. Ramirez, and R. Asomoza, “Ionization probability of sputtered particles as a function of their energy,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 13, pp. 3801–3807, Apr. 2008, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.12.001>.
- [162] Y. Kudriavtsev, S. Gallardo, A. Villegas, G. Ramirez, and R. Asomoza, “Ionization probability of sputtered particles as a function of their energy,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 13, pp. 3801–3807, Apr. 2008, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.12.001>.
- [163] T. R. Ireland, “Ion microprobe mass spectrometry : Techniques and applications in cosmochemistry, geochemistry and geochronology,” in *Advances in Analytical Geochemistry*, JAI Press, 1995, pp. 1–118.
- [164] P. Joyes, “Theoretical models in secondary ionic emission,” *Radiat. Eff.*, vol. 19, no. 4, pp. 235–241, Jan. 1973, <https://doi.org/10.1080/00337577308232254>.
- [165] P. Joyes, “Expulsion d’un électron lié dûe au choc de deux atomes d’un métal,” *J. Phys.*, vol. 30, no. 2–3, pp. 243–251, 1969, <https://doi.org/10.1051/jphys:01969003002-3024300>.
- [166] P. Joyes, “Étude théorique de l’émission ionique secondaire,” *J. Phys.*, vol. 30, no. 4, pp. 365–376, 1969, <https://doi.org/10.1051/jphys:01969003004036500>.
- [167] M. L. Yu, “Work-Function Dependence of Negative-Ion Production during Sputtering,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 40, no. 9, pp. 574–577, Feb. 1978,

- <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.40.574>.
- [168] M. L. Yu, “Velocity Dependence of the Ionization Probability of Sputtered Atoms,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 47, no. 18, p. 1325, Nov. 1981, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.47.1325>.
- [169] M. L. Yu and N. D. Lang, “Mechanisms of atomic ion emission during sputtering,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 14, no. 4–6, pp. 403–413, Apr. 1986, [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(86\)90135-7](https://doi.org/10.1016/0168-583X(86)90135-7).
- [170] K. Wittmaack, “A Critical Review of the Electron-Tunnelling Model of Secondary Ion Formation,” in *Matematisk-fysiske Meddelelser. Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab* 52, 2006, p. 465.
- [171] D. V. Klushin, M. Y. Gusev, and I. F. Urazgil’din, “Velocity dependence of ionization probability of secondary ions emitted from metal surfaces,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 100, no. 2–3, pp. 316–321, Jun. 1995, [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(95\)00380-0](https://doi.org/10.1016/0168-583X(95)00380-0).
- [172] Z. Šroubek, “Ionization of low-energy atoms ejected from ion-bombarded solid surfaces,” *Phys. Rev. B*, vol. 25, no. 9, pp. 6046–6048, May 1982, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.25.6046>.
- [173] Z. Sroubek and G. Falcone, “Study of dynamical atom-surface interaction in nonideal solids,” *Surf. Sci.*, vol. 197, no. 3, pp. 528–538, Jan. 1988, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(88\)90644-9](https://doi.org/10.1016/0039-6028(88)90644-9).
- [174] Z. Sroubek, G. Falcone, D. Aiello, and C. Attanasio, “Ion emission from an electronically perturbed solid surface,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 88, no. 4, pp. 365–368, Jun. 1994, [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(94\)95385-6](https://doi.org/10.1016/0168-583X(94)95385-6).
- [175] G. . Slodzian and J. F. Hennequin, “Sur l’emlssion ionique secondaire des metaux en presence d’oxygene,” *Compt. rend. Acad. Sci.B.*, vol. 263, no. 22, pp. 1246–1249, 1966.
- [176] M. L. Yu and K. Mann, “Bond Breaking and the Ionization of Sputtered Atoms,”

- Phys. Rev. Lett.*, vol. 57, no. 12, pp. 1476–1479, Sep. 1986,
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.57.1476>.
- [177] K. Mann and M. L. Yu, “Effect of chemical bonding on positive secondary-ion yields in sputtering,” *Phys. Rev. B*, vol. 35, no. 12, pp. 6043–6050, Apr. 1987,
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.35.6043>.
- [178] H. Gnaser, “Evidence of bond-breaking processes in sputtered ion emission,” *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, vol. 61, no. 1, pp. 81–86, Sep. 1984,
[https://doi.org/10.1016/0168-1176\(84\)85119-8](https://doi.org/10.1016/0168-1176(84)85119-8).
- [179] M. L. Yu, “A bond breaking model for secondary ion emission,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 18, no. 1–6, pp. 542–548, 1986, [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(86\)80085-4](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(86)80085-4).
- [180] K. Franzreb, J. Lörinčík, and P. Williams, “Quantitative study of oxygen enhancement of sputtered ion yields. I. Argon ion bombardment of a silicon surface with O₂ flood,” *Surf. Sci.*, vol. 573, no. 2, pp. 291–309, Dec. 2004,
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.10.001>.
- [181] R. J. Colton, J. E. Campana, D. A. Kidwell, M. M. Ross, and J. R. Wyatt, “Molecular secondary ion mass spectrometry: New dimensions in chemical characterization,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 21, no. 1–4, pp. 168–198, Apr. 1985,
[https://doi.org/10.1016/0378-5963\(85\)90016-9](https://doi.org/10.1016/0378-5963(85)90016-9).
- [182] S. J. Pachuta and R. G. Cooks, “Mechanisms in molecular SIMS,” *Chem. Rev.*, vol. 87, no. 3, pp. 647–669, Jun. 1987, <https://doi.org/10.1021/cr00079a009>.
- [183] A. E. Morgan and H. W. Werner, “Molecular versus atomic secondary ion emission from solids,” *J. Chem. Phys.*, vol. 68, no. 8, pp. 3900–3909, Apr. 1978,
<https://doi.org/10.1063/1.436199>.
- [184] R. F. Garrett and R. J. MacDonald, “Cluster ion emission from ion bombarded niobium-vanadium alloys,” *Nucl. Instruments Methods*, vol. 191, no. 1–3, pp. 308–312, Dec. 1981, [https://doi.org/10.1016/0029-554X\(81\)91020-X](https://doi.org/10.1016/0029-554X(81)91020-X).
- [185] B. V. King, J. F. Moore, W. F. Calaway, I. V. Veryovkin, and M. J. Pellin, “Sputtering of clusters from nickel-aluminium,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 19,

- pp. 6426–6428, Jul. 2006, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.02.090>.
- [186] M. Perego, S. Ferrari, and M. Fanciulli, “Negative cluster emission in sputtering of Si_{1-x}Gex alloys: A full spectrum approach,” *Surf. Sci.*, vol. 599, no. 1–3, pp. 141–149, Dec. 2005, <https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.10.002>.
- [187] T. M. Barlak, J. E. Campana, J. R. Wyatt, B. I. Dunlap, and R. J. Colton, “Secondary ion mass spectrometry of metal salts: Polyatomic ion emission,” *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, vol. 46, no. C, pp. 523–526, Jan. 1983, [https://doi.org/10.1016/0020-7381\(83\)80167-3](https://doi.org/10.1016/0020-7381(83)80167-3).
- [188] G. M. Lancaster, F. Honda, Y. Fukuda, and J. W. Rabalais, “Secondary Ion Mass Spectrometry of Molecular Solids. Cluster Formation During Ion Bombardment of Frozen Water, Benzene, and Cyclohexane,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 101, no. 8, pp. 1951–1958, Feb. 1979, <https://doi.org/10.1021/ja00502a004>.
- [189] D. Stulik, R. G. Orth, H. T. Jonkman, and J. Michl, “Secondary ion mass spectrometry of small-molecule solids at cryogenic temperatures. V [1]. Oxygen,” *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, vol. 53, no. C, pp. 341–344, Sep. 1983, [https://doi.org/10.1016/0020-7381\(83\)85127-4](https://doi.org/10.1016/0020-7381(83)85127-4).
- [190] H. T. Jonkman and J. Michl, “Secondary Ion Mass Spectrometry of Small-Molecule Solids at Cryogenic Temperatures. 1. Nitrogen and Carbon Monoxide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 103, no. 4, pp. 733–737, 1981, <https://doi.org/10.1021/ja00394a001>.
- [191] F. Honda, G. M. Lancaster, Y. Fukuda, and J. W. Rabalais, “SIMS study of the mechanism of cluster formation during ion bombardment of alkali halides,” *J. Chem. Phys.*, vol. 69, no. 11, pp. 4931–4937, Dec. 1978, <https://doi.org/10.1063/1.436480>.
- [192] R. G. Orth, H. T. Jonkman, and J. Michl, “Secondary ion mass spectrometry of small-molecule solids at cryogenic temperatures. 3. Nitrogen oxides,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 104, no. 7, pp. 1834–1842, Apr. 1982, <https://doi.org/10.1021/ja00371a010>.
- [193] C. Plog and W. Gerhard, “Secondary ion emission by nonadiabatic dissociation of nascent ion molecules with energies depending on solid composition (Part

- II),” *Zeitschrift fur Phys. B Condens. Matter*, vol. 54, no. 1, pp. 71–86, Mar. 1983, <https://doi.org/10.1007/BF01507951>.
- [194] W. Gerhard and C. Plog, “Secondary ion emission by nonadiabatic dissociation of nascent ion molecules with energies depending on solid composition (Part I),” *Zeitschrift fur Phys. B Condens. Matter*, vol. 54, no. 1, pp. 59–70, Mar. 1983, <https://doi.org/10.1007/BF01507950>.
- [195] A. Benninghoven, “Secondary Ion Mass Spectrometry of Organic Compounds (Review),” in *Springer Series in Chemical Physics 25*, Berlin: Springer-Verlag, 1983, pp. 64–89. https://doi.org/10.1007/978-3-642-87148-1_7.
- [196] H. M. Urbassek, “Results of Molecular Dynamics Calculations,” in *Sputtering by Particle Bombardment*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007, pp. 189–230. https://doi.org/10.1007/978-3-540-44502-9_4.
- [197] A. Wucher and B. J. Garrison, “Cluster formation in sputtering: A molecular dynamics study using the MD/MC-corrected effective medium potential,” *J. Chem. Phys.*, vol. 105, no. 14, p. 5999, Aug. 1998, <https://doi.org/10.1063/1.472451>.
- [198] C. Anders, R. Pedrys, and H. M. Urbassek, “Molecule emission from condensed Ar and O₂ targets by 750 eV Ne impact,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 352, pp. 195–201, Jun. 2015, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2014.12.057>.
- [199] B. J. Garrison, A. Delcorte, and K. D. Krantzman, “Molecule Liftoff from Surfaces,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 33, no. 2, pp. 69–77, Feb. 2000, <https://doi.org/10.1021/ar970135i>.
- [200] A. Benninghoven, “Surface investigation of solids by the statical method of secondary ion mass spectroscopy (SIMS),” *Surf. Sci.*, vol. 35, pp. 427–457, Mar. 1973, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(73\)90232-X](https://doi.org/10.1016/0039-6028(73)90232-X).
- [201] H. Oechsner and W. Gerhard, “Mass spectroscopy of sputtered neutrals and its application for surface analysis,” *Surf. Sci.*, vol. 44, no. 2, pp. 480–488, Aug. 1974, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(74\)90132-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(74)90132-0).
- [202] P. Sigmund, *Workshop Series on Inelastic Ion-Surface Collisions*. New York:

- Academic, 1977.
- [203] R. Kelly, "The mechanisms of sputtering part I," *Radiat. Eff.*, vol. 80, no. 3–4, pp. 273–317, Jan. 1984, <https://doi.org/10.1080/00337578408216469>.
- [204] B. J. Garrison, N. Winograd, and D. E. Harrison, "Atomic and molecular ejection from ion-bombarded reacted single-crystal surfaces. Oxygen on copper(100)," *Phys. Rev. B*, vol. 18, no. 11, pp. 6000–6010, Dec. 1978, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.18.6000>.
- [205] B. J. Garrison, N. Winograd, and D. E. Harrison, "Ejection of molecular clusters from ion-bombarded surfaces," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 2, pp. 789–792, Mar. 1979, <https://doi.org/10.1116/1.570087>.
- [206] N. Winograd, D. E. Harrison, and B. J. Garrison, "Structure sensitive factors in molecular cluster formation by ion bombardment of single crystal surfaces," *Surf. Sci.*, vol. 78, no. 2, pp. 467–477, Dec. 1978, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(78\)90092-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(78)90092-4).
- [207] P. R. Barry, P. Philipp, T. Wirtz, and J. Kieffer, "Mechanisms of silicon sputtering and cluster formation explained by atomic level simulations," *J. Mass Spectrom.*, vol. 49, no. 3, pp. 185–194, Mar. 2014, <https://doi.org/10.1002/jms.3317>.
- [208] T. F. Magnera and J. Michl, "On⁺ clusters produced by the sputtering of solid oxygen," *Zeitschrift fur Phys. D Atoms, Mol. Clust.*, vol. 26, no. 1–4, pp. 93–97, Mar. 1993, <https://doi.org/10.1007/BF01429114>.
- [209] R. Tian and J. Michl, "Fast-particle bombardment of solid nitrogen," *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, vol. 86, p. 113, 1988, <https://doi.org/10.1039/dc9888600113>.
- [210] D. Stulik, R. G. Orth, H. T. Jonkman, and J. Michl, "Secondary ion mass spectrometry of small-molecule solids at cryogenic temperatures. V [1]. Oxygen," *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, vol. 53, pp. 341–344, Sep. 1983, [https://doi.org/10.1016/0020-7381\(83\)85127-4](https://doi.org/10.1016/0020-7381(83)85127-4).
- [211] H. T. Jonkman and J. Michl, "Secondary ion mass spectrometry of small-molecule solids at cryogenic temperatures. 1. Nitrogen and carbon monoxide," *J.*

- Am. Chem. Soc.*, vol. 103, no. 4, pp. 733–737, Feb. 1981,
<https://doi.org/10.1021/ja00394a001>.
- [212] R. G. Orth, H. T. Jonkman, and J. Michl, “Secondary ion mass spectrometry of small-molecule solids at cryogenic temperatures. IV [1]. Carbon dioxide, carbonyl sulfide and carbon disulfide,” *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, vol. 43, no. 1, pp. 41–51, Jun. 1982, [https://doi.org/10.1016/0020-7381\(82\)80089-2](https://doi.org/10.1016/0020-7381(82)80089-2).
- [213] R. Pedrys, D. J. Oostra, R. A. Haring, L. Calcagno, A. Haring, and A. E. de Vries, “Emission of large molecules from methane by ion bombardment,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 17, no. 1, pp. 15–21, Aug. 1986, [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(86\)90445-3](https://doi.org/10.1016/0168-583X(86)90445-3).
- [214] T. Tachibana, K. Fukai, T. Koizumi, and T. Hirayama, “Desorption of cluster ions from solid Ne by low-energy ion impact,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 22, no. 47, p. 475002, Dec. 2010, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/47/475002>.
- [215] D. E. David, T. F. Magnera, R. Tian, D. Stulik, and J. Michl, “Cluster ions from keV-energy ion and atom bombardment of frozen gases,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 14, no. 4–6, pp. 378–391, Apr. 1986, [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(86\)90133-3](https://doi.org/10.1016/0168-583X(86)90133-3).
- [216] J. W. Christiansen, D. D. Carpini, and I. S. T. Tsong, “Sputtering of ices by keV ions,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 15, no. 1–6, pp. 218–221, Apr. 1986, [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(86\)90289-2](https://doi.org/10.1016/0168-583X(86)90289-2).
- [217] J. Michl, “Secondary ion mass spectrometry of low-temperature solids,” *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, vol. 53, pp. 255–272, Sep. 1983,
[https://doi.org/10.1016/0020-7381\(83\)85116-X](https://doi.org/10.1016/0020-7381(83)85116-X).
- [218] D. E. David, V. Balaji, J. Michl, and H. M. Urbassek, “Sputtering of condensed polyatomic gases by kilo-electron-volt-energy ions,” *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 212, no. 1–3, pp. 477–489, Nov. 2001, [https://doi.org/10.1016/S1387-3806\(01\)00528-0](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(01)00528-0).
- [219] A. Benninghoven, P. Beckmann, D. Greifendorf, K. H. Müller, and M. Schemmer, “Hydrogen detection by secondary ion mass spectroscopy: Hydrogen

- on polycrystalline nickel,” *Surf. Sci.*, vol. 107, no. 1, pp. 148–164, May 1981, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(81\)90618-X](https://doi.org/10.1016/0039-6028(81)90618-X).
- [220] M. A. Karolewski and R. G. Cavell, “SIMS study of the interaction of methanol with clean Cu(100),” *Surf. Sci.*, vol. 344, no. 1–2, pp. 131–142, Dec. 1995, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)00803-9](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)00803-9).
- [221] R. Heinrich and A. Wucher, “Yields and energy distributions of sputtered semiconductor clusters,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 140, no. 1–2, pp. 27–38, Apr. 1998, [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(97\)00916-6](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(97)00916-6).
- [222] J. C. Vickerman, “Molecular SIMS – A journey from single crystal to biological surface studies,” *Surf. Sci.*, vol. 603, no. 10–12, pp. 1926–1936, Jun. 2009, <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.12.034>.
- [223] A. Wucher, Z. Ma, W. . Calaway, and M. . Pellin, “Yields of sputtered metal clusters: the influence of surface structure,” *Surf. Sci.*, vol. 304, no. 1–2, pp. L439–L444, Mar. 1994, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(94\)90746-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)90746-3).
- [224] T. B. Lill, W. F. Callaway, M. J. Pellin, and D. M. Gruen, “Abundance and depth of origin of neutral and ionic clusters sputtered from a liquid gallium-indium eutectic alloy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 73, no. 12, pp. 1719–1722, 1994, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.73.1719>.
- [225] M. . Dowsett, R. . King, and E. H. . Parker, “Static secondary ion mass spectroscopy (SSIMS) analysis of the mica surface,” *Surf. Sci.*, vol. 71, no. 3, pp. 541–547, Feb. 1978, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(78\)90445-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(78)90445-4).
- [226] M. J. Van Stipdonk and E. A. Schweikert, “High energy chemistry caused by fast ion-solid interactions,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 96, no. 3–4, pp. 530–535, May 1995, [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(95\)00253-7](https://doi.org/10.1016/0168-583X(95)00253-7).
- [227] R. Buhl and A. Preisinger, “Crystal structures and their secondary ion mass spectra,” *Surf. Sci.*, vol. 47, no. 1, pp. 344–357, Jan. 1975, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(75\)90299-X](https://doi.org/10.1016/0039-6028(75)90299-X).
- [228] F. Honda, Y. Fukuda, and J. W. Rabalais, “Sputtering induced recombination of

- nitrogen isotopes on tungsten,” *Chem. Phys.*, vol. 47, no. 1, pp. 59–64, Mar. 1980, [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(80\)80020-6](https://doi.org/10.1016/0301-0104(80)80020-6).
- [229] H. Hopster and C. R. Brundle, “Use of SIMS for studies of adsorption on well-defined metal surfaces (1) Combined XPS/LEED/SIMS studies of O₂, CO, H₂O, and H₂ on Ni (100),” *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 2, pp. 548–551, Mar. 1979, <https://doi.org/10.1116/1.570038>.
- [230] M. A. Passler, A. Ignatiev, J. A. Schultz, and J. Wayne Rabalais, “Molecular and atomic adsorption on surfaces: Can SIMS differentiate between the two cases?,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res.*, vol. 191, no. 1–3, pp. 323–326, Dec. 1981, [https://doi.org/10.1016/0029-554X\(81\)91023-5](https://doi.org/10.1016/0029-554X(81)91023-5).
- [231] M. A. Passler, A. Ignatiev, J. A. Schultz, and J. W. Rabalais, “Sims differentiation of molecular and atomic adsorption of NO on a Ni(001) surface,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 2, pp. 198–202, Sep. 1981, [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(81\)85138-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(81)85138-X).
- [232] A. Brown and J. C. Vickerman, “Sims studies of adsorbate structure,” *Surf. Sci.*, vol. 117, no. 1–3, pp. 154–164, May 1982, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(82\)90495-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(82)90495-2).
- [233] F. A. Stevie, C. Zhou, M. Hopstaken, M. Saccomanno, Z. Zhang, and A. Turansky, “SIMS measurement of hydrogen and deuterium detection limits in silicon: Comparison of different SIMS instrumentation,” *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, vol. 34, no. 3, p. 03H103, Jan. 2016, <https://doi.org/10.1116/1.4940151>.
- [234] A. Benninghoven, K. H. Müller, and M. Schemmer, “Hydrogen detection by SIMS: Hydrogen on polycrystalline vanadium,” *Surf. Sci.*, vol. 78, no. 3, pp. 565–576, Dec. 1978, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(78\)90233-9](https://doi.org/10.1016/0039-6028(78)90233-9).
- [235] X. Y. Zhu and J. M. White, “Hydrogen interaction with nickel(100): a static secondary ion mass spectroscopy study,” *J. Phys. Chem.*, vol. 92, no. 13, pp. 3970–3974, Jun. 1988, <https://doi.org/10.1021/j100324a056>.
- [236] X.-Y. Zhu, S. Akhter, M. E. Castro, and J. M. White, “Kinetic studies using static SIMS: H₂ adsorption on Ni(100),” *Surf. Sci.*, vol. 195, no. 1–2, pp. L145–

- L149, Jan. 1988, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(88\)90773-X](https://doi.org/10.1016/0039-6028(88)90773-X).
- [237] C. S. Zhang, B. Li, and P. R. Norton, "The initial stages of interaction of hydrogen with the Zr(10 $\bar{1}$ 0) surface," *Surf. Sci.*, vol. 346, no. 1–3, pp. 206–221, Feb. 1996, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)00904-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)00904-3).
- [238] H. Züchner, B. Hüser, and P. Kock, "Nachweis von Wasserstoff (Deuterium) in Metall-Wasserstoff-Systemen mit Hilfe der SIMS-Technik," *Fresenius' Zeitschrift für Anal. Chemie*, vol. 329, no. 2–3, pp. 169–173, Jan. 1987, <https://doi.org/10.1007/BF00469132>.
- [239] H. Zuchner and T. Bruning, "Investigation of the deuterium solubility in niobium using secondary ion mass spectrometry (SIMS)," *Fresenius. J. Anal. Chem.*, vol. 341, no. 1–2, pp. 150–153, 1991, <https://doi.org/10.1007/BF00322127>.
- [240] H. Züchner and B. Hüser, "Analysis of Hydrogen in Metals by Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)*," *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 147, no. 1_2, pp. 35–45, Jan. 1986, https://doi.org/10.1524/zpch.1986.147.1_2.035.
- [241] H. Züchner and P. Kock, "In Situ SIMS Measurements on Vanadium During Deuterium Loading*," *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 164, no. 2, pp. 1165–1170, Feb. 1989, https://doi.org/10.1524/zpch.1989.164.Part_2.1165.
- [242] R. Dobrileit and H. Züchner, "SIMS Investigations on the SmCo₅D_n and LaNi₅H_n Systems," *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. A J. Phys. Sci.*, vol. 50, no. 6, pp. 533–538, Jun. 1995, <https://doi.org/10.1515/zna-1995-0604>.
- [243] F. Loheide, J. Scholz, and H. Züchner, "Hydrogen (deuterium) bonding properties in ZrV₂D_x studied by SIMS and SNMS," *J. Alloys Compd.*, vol. 253–254, pp. 463–466, May 1997, [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)03001-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)03001-0).
- [244] H. Züchner, J. Kintrup, R. Dobrileit, and I. Untiedt, "Chemical structure and bonding characteristics of metal hydrogen systems studied by the surface analytical techniques SIMS and XPS," *J. Alloys Compd.*, vol. 293, pp. 202–212, Dec. 1999, [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00420-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00420-X).
- [245] H. Zuchner, R. Dobrileit, and T. Rauf, "SIMS and AES measurements on the LaNi₅-hydrogen system," *Fresenius. J. Anal. Chem.*, vol. 341, no. 3–4, pp. 219–223, 1991, <https://doi.org/10.1007/BF00321552>.

- [246] H. Züchner, P. Kock, T. Brüning, T. Rauf, and R. Dobreleit, “Studies on metal-hydrogen systems (VDX, NbDX, LaNi₅HX) using secondary ion mass spectrometry,” *J. Less Common Met.*, vol. 172–174, pp. 95–106, Aug. 1991, [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(91\)90437-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(91)90437-9).
- [247] J. Scholz, H. Züchner, H. Paulus, and K.-H. Müller, “Ion bombardment induced segregation effects in VDX studied by SIMS and SNMS,” *J. Alloys Compd.*, vol. 253–254, pp. 459–462, May 1997, [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)03000-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)03000-9).
- [248] P. Kesten, A. Pundt, G. Schmitz, M. Weisheit, H. U. Krebs, and R. Kirchheim, “H- and D distribution in metallic multilayers studied by 3-dimensional atom probe analysis and secondary ion mass spectrometry,” *J. Alloys Compd.*, vol. 330–332, pp. 225–228, Jan. 2002, [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01596-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01596-1).
- [249] W. Wilhelmsen and A. P. Grande, “Electrochemical and SIMS studies of cathodically formed hydride layers on titanium,” *Electrochim. Acta*, vol. 35, no. 11–12, pp. 1913–1917, Nov. 1990, [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)87100-G](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)87100-G).
- [250] P. Morrall *et al.*, “ToF-SIMS characterization of uranium hydride,” *Philos. Mag. Lett.*, vol. 87, no. 8, pp. 541–547, Aug. 2007, <https://doi.org/10.1080/09500830701286227>.
- [251] H. Gnaser, “Improved quantification in secondary-ion mass spectrometry detecting MCs + molecular ions,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 12, no. 2, pp. 452–456, Mar. 1994, <https://doi.org/10.1116/1.579262>.
- [252] S. Eswara, D. Andersen, S. Pal, and T. Wirtz, “Imaging and Quantification of Hydrogen in Materials: SIMS Based Correlative Microscopy,” *Microsc. Microanal.*, vol. 28, no. S1, pp. 1606–1607, Aug. 2022, <https://doi.org/10.1017/S1431927622006420>.
- [253] S. Pal *et al.*, “Quantification of hydrogen in nanostructured hydrogenated passivating contacts for silicon photovoltaics combining SIMS-APT-TEM: A multiscale correlative approach,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 555, p. 149650, Jul. 2021,

- <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149650>.
- [254] P. Williams, K. M. Stika, J. A. Davies, and T. E. Jackman, “Quantitative SIMS analysis of hydrogenated amorphous silicon using superimposed deuterium implant standards,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res.*, vol. 218, no. 1–3, pp. 299–302, Dec. 1983, [https://doi.org/10.1016/0167-5087\(83\)90994-8](https://doi.org/10.1016/0167-5087(83)90994-8).
- [255] A. Eicke and G. Bilger, “SIMS for hydrogen quantification and structural analysis of amorphous silicon germanium compounds,” *Fresenius. J. Anal. Chem.*, vol. 341, no. 3–4, pp. 214–218, 1991, <https://doi.org/10.1007/BF00321551>.
- [256] S. Fearn, D. S. McPhail, R. J. H. Morris, and M. G. Dowsett, “Sodium and hydrogen analysis of room temperature glass corrosion using low energy Cs SIMS,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 19, pp. 7070–7073, Jul. 2006, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.02.101>.
- [257] Z. Tarzimoghadam *et al.*, “Multi-scale and spatially resolved hydrogen mapping in a Ni–Nb model alloy reveals the role of the δ phase in hydrogen embrittlement of alloy 718,” *Acta Mater.*, vol. 109, pp. 69–81, May 2016, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.02.053>.
- [258] A. Nishimoto, M. Koyama, S. Yamato, Y. Oda, T. Awane, and H. Noguchi, “Detection of Charged Hydrogen in Ferritic Steel through Cryogenic Secondary Ion Mass Spectrometry,” *ISIJ Int.*, vol. 55, no. 1, pp. 335–337, 2015, <https://doi.org/10.2355/isijinternational.55.335>.
- [259] T. Awane, Y. Fukushima, T. Matsuo, S. Matsuoka, Y. Murakami, and S. Miwa, “Highly Sensitive Detection of Net Hydrogen Charged into Austenitic Stainless Steel with Secondary Ion Mass Spectrometry,” *Anal. Chem.*, vol. 83, no. 7, pp. 2667–2676, Apr. 2011, <https://doi.org/10.1021/ac103100b>.
- [260] F. Jambon, L. Marchetti, M. Sennour, F. Jomard, and J. Chêne, “SIMS and TEM investigation of hydrogen trapping on implantation defects in a nickel-based superalloy,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 466, pp. 120–133, Nov. 2015, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.07.045>.
- [261] T. Asakawa, D. Nagano, S. Denda, and K. Miyairi, “Influence of primary ion

- beam irradiation conditions on the depth profile of hydrogen in tantalum film,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 4, pp. 1387–1390, Dec. 2008, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.05.042>.
- [262] T. Asakawa, D. Nagano, H. Miyazawa, and I. Clark, “Absorption, discharge, and internal partitioning behavior of hydrogen in the tantalum and tantalum oxide system investigated by in situ oxidation SIMS and ab initio calculations,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 38, no. 3, p. 034008, May 2020, <https://doi.org/10.1116/6.0000100>.
- [263] D. Rhede and M. Wiedenbeck, “SIMS quantification of very low hydrogen contents,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 19, pp. 7152–7154, Jul. 2006, <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2006.02.245>.
- [264] R. Liu, S. Hull, and M. Fayek, “A new approach to measuring D/H ratios with the Cameca IMS-7F,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 43, no. 1–2, pp. 458–461, Jan. 2011, <https://doi.org/10.1002/sia.3467>.
- [265] N. Laskaris, I. Liritzis, M. Bonini, F. Ridi, R. Kersting, and F. Al-Otaibi, “AFM and SIMS surface and cation profile investigation of archaeological obsidians: New data,” *J. Cult. Herit.*, vol. 25, pp. 101–112, May 2017, <https://doi.org/10.1016/j.culher.2016.11.014>.
- [266] C. W. Magee and E. M. Botnick, “Hydrogen depth profiling using SIMS—Problems and their solutions,” *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 19, no. 1, pp. 47–52, May 1981, <https://doi.org/10.1116/1.571015>.
- [267] H. Yamazaki, “Improved secondary ion mass spectroscopy detection limits of hydrogen, carbon, and oxygen in silicon by suppression of residual gas ions using energy and ejection angle filtering,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 15, no. 5, pp. 2542–2547, Sep. 1997, <https://doi.org/10.1116/1.580767>.
- [268] Z. Zhu, V. Shutthanandan, and M. Engelhard, “An investigation of hydrogen depth profiling using ToF-SIMS,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 44, no. 2, pp. 232–237, Feb. 2012, <https://doi.org/10.1002/sia.3826>.
- [269] F. A. Stevie, “Analysis of hydrogen in materials with and without high hydrogen

- mobility,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 48, no. 5, pp. 310–314, May 2016, <https://doi.org/10.1002/sia.5930>.
- [270] Z. Weiss, “Analysis of Hydrogen in Inorganic Materials and Coatings: A Critical Review,” *Hydrogen*, vol. 2, no. 2, pp. 225–245, Jun. 2021, <https://doi.org/10.3390/hydrogen2020012>.
- [271] M. Riedel and H. Düsterhöft, “Hydrogen outgassing of ZrNiCu(H) amorphous alloy studied by secondary ion mass spectrometry,” *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 12, no. 20, pp. 1510–1514, Oct. 1998, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0231\(19981030\)12:20<1510::AID-RCM334>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0231(19981030)12:20<1510::AID-RCM334>3.0.CO;2-2).
- [272] P. Kesten, A. Pundt, G. Schmitz, M. Weisheit, H. U. Krebs, and R. Kirchheim, “H- and D distribution in metallic multilayers studied by 3-dimensional atom probe analysis and secondary ion mass spectrometry,” *J. Alloys Compd.*, vol. 330–332, pp. 225–228, Jan. 2002, [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01596-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01596-1).
- [273] J. Ekar, P. Panjan, S. Drev, and J. Kovač, “ToF-SIMS Depth Profiling of Metal, Metal Oxide, and Alloy Multilayers in Atmospheres of H₂, C₂H₂, CO, and O₂,” *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, vol. 33, no. 1, pp. 31–44, Jan. 2022, <https://doi.org/10.1021/jasms.1c00218>.
- [274] J. Ekar and J. Kovač, “AFM Study of Roughness Development during ToF-SIMS Depth Profiling of Multilayers with a Cs⁺ Ion Beam in a H₂ Atmosphere,” *Langmuir*, vol. 38, no. 42, pp. 12871–12880, Oct. 2022, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c01837>.
- [275] J. Ekar, S. Kos, and J. Kovač, “Quantitative aspects of ToF-SIMS analysis of metals and alloys in a UHV, O₂ and H₂ atmosphere,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 49, A. 104408, Jun. 2024, <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.104408>.
- [276] G. Sandrock, “Panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view,” *J. Alloys Compd.*, vol. 293, pp. 877–888, Dec. 1999, [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00384-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00384-9).
- [277] A. Züttel, “Materials for hydrogen storage,” *Mater. Today*, vol. 6, no. 9, pp. 24–

- 33, Sep. 2003, [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(03\)00922-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(03)00922-2).
- [278] M. Dornheim, “Thermodynamics of Metal Hydrides: Tailoring Reaction Enthalpies of Hydrogen Storage Materials,” in *Thermodynamics - Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases*, J. C. Moreno Piraján, Ed., InTech, 2011, pp. 892–918. <https://doi.org/10.5772/823>.
- [279] D. P. Broom, *Hydrogen Storage Materials*. in Green Energy and Technology. London: Springer London, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-0-85729-221-6>.
- [280] L. Schlapbach, A. Seiler, F. Stucki, and H. C. Siegmann, “Surface effects and the formation of metal hydrides,” *J. Less Common Met.*, vol. 73, no. 1, pp. 145–160, Sep. 1980, [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90354-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90354-9).
- [281] L. Schlapbach, “Surface properties and activation,” in *Hydrogen in Intermetallic Compounds II Surface and Dynamic Properties, Applications*, 1992, pp. 15–95. https://doi.org/10.1007/3-540-54668-5_9.
- [282] K. Christmann, “Interaction of hydrogen with solid surfaces,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1–3, pp. 1–163, 1988, [https://doi.org/10.1016/0167-5729\(88\)90009-X](https://doi.org/10.1016/0167-5729(88)90009-X).
- [283] K. Christmann, “Adsorption of Hydrogen,” in *Surface and Interface Science, Volume 5 and 6: Volume 5 - Solid Gas Interfaces I; Volume 6 - Solid Gas Interfaces II*, K. Wandelt, Ed., John Wiley & Sons, 2016, pp. 255–357.
- [284] M. Wilde and K. Fukutani, “Hydrogen detection near surfaces and shallow interfaces with resonant nuclear reaction analysis,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 69, no. 4, pp. 196–295, Dec. 2014, <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2014.08.002>.
- [285] K. Christmann, “Kinetics, energetics and structure of hydrogen adsorbed on transition metal single crystal surfaces,” *Bull. des Sociétés Chim. Belges*, vol. 88, no. 7–8, pp. 519–539, Sep. 2010, <https://doi.org/10.1002/bscb.19790880706>.
- [286] G. K. Shenoy, B. D. Dunlap, P. J. Viccaro, and D. Niarchos, “Hydrogen absorption mechanism and location in intermetallic compounds,” *Hyperfine Interact.*, vol. 9, no. 1–4, pp. 531–545, 1981, <https://doi.org/10.1007/BF01020974>.
- [287] S. M. AlaviSadr, H. Arabi, and F. Pourarian, “Synthesis, characterization and hydrogen storage properties of $Mm(Ni, Co, Mn, Al)_5$ alloy,” *Iran. J. Hydrog.*

- Fuel Cell*, vol. 1, no. 2, pp. 83–94, 2014, <https://doi.org/10.22104/ijhfc.2014.56>.
- [288] G. D. Sandrock and P. D. Goodell, “Cyclic life of metal hydrides with impure hydrogen: Overview and engineering considerations,” *J. Less Common Met.*, vol. 104, no. 1, pp. 159–173, Dec. 1984, [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90452-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90452-1).
- [289] G. D. Sandrock and P. D. Goodell, “Surface poisoning of LaNi₅, FeTi and (Fe,Mn)Ti by O₂, Co and H₂O,” *J. Less Common Met.*, vol. 73, no. 1, pp. 161–168, Sep. 1980, [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90355-0](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90355-0).
- [290] P. D. Goodell, “Cycling hydriding response of LaNi₅ in hydrogen containing oxygen as a minor impurity,” *J. Less Common Met.*, vol. 89, no. 1, pp. 45–54, Jan. 1983, [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(83\)90247-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(83)90247-3).
- [291] P. D. Goodell and P. S. Rudman, “Hydriding and dehydriding rates of the LaNi₅-H system,” *J. Less Common Met.*, vol. 89, no. 1, pp. 117–125, Jan. 1983, [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(83\)90255-2](https://doi.org/10.1016/0022-5088(83)90255-2).
- [292] H. C. Siegmann, L. Schlapbach, and C. R. Brundle, “Self-Restoring of the Active Surface in the Hydrogen Sponge LaNi₅,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 40, no. 14, pp. 972–975, Apr. 1978, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.40.972>.
- [293] V. A. Litvinov, I. I. Okseniuk, D. I. Shevchenko, and V. V. Bobkov, “Studying the Interaction of LaNi₅ Intermetallic Alloy with Oxygen by SIMS,” *J. Surf. Investig.*, vol. 14, no. 6, pp. 1358–1365, Nov. 2020, <https://doi.org/10.1134/S102745102006035X>.
- [294] V. O. Litvinov, I. I. Okseniuk, D. I. Shevchenko, and V. V. Bobkov, “The Role of Surface in Hydride Formation Processes,” *East Eur. J. Phys.*, no. 3, pp. 10–42, 2023, <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2023-3-01>.
- [295] L. Schlapbach, A. Seiler, H. Siegmann, T. Waldkirch, P. Zucher, and C. Brundle, “Self restoring of the active surface in LaNi₅,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 4, no. 1, pp. 21–28, 1979, [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(79\)90126-5](https://doi.org/10.1016/0360-3199(79)90126-5).
- [296] F. Stucki and L. Schlapbach, “Magnetic properties of LaNi₅, FeTi, Mg₂Ni and their hydrides,” *J. Less Common Met.*, vol. 74, no. 1, pp. 143–151, Oct. 1980, [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90084-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90084-3).

- [297] L. Schlapbach, F. Stucki, A. Seiler, and H. C. Siegmann, "The formation of superparamagnetic metallic Ni and Fe particles at the surface of intermetallics by surface segregation," *Surf. Sci.*, vol. 106, no. 1–3, pp. 157–159, May 1981, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(81\)90194-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(81)90194-1).
- [298] T. von Waldkirch and P. Zürcher, "Surface segregation in LaNi₅ induced by oxygen," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 33, no. 8, pp. 689–691, Oct. 1978, <https://doi.org/10.1063/1.90531>.
- [299] L. Schlapbach, "XPS/UPS study of the oxidation of La and LaNi₅ and of the electronic structure of LaNi₅," *Solid State Commun.*, vol. 38, no. 2, pp. 117–123, Apr. 1981, [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(81\)90802-4](https://doi.org/10.1016/0038-1098(81)90802-4).
- [300] W. E. Wallace, R. F. Karlicek, and H. Imamura, "Mechanism of hydrogen absorption by lanthanum-nickel (LaNi₅)," *J. Phys. Chem.*, vol. 83, no. 13, pp. 1708–1712, Jun. 1979, <https://doi.org/10.1021/j100476a006>.
- [301] J. H. Weaver, A. Franciosi, W. E. Wallace, and H. K. Smith, "Electronic structure and surface oxidation of LaNi₅, Er₆Mn₂₃, and related systems," *J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 11, pp. 5847–5851, Nov. 1980, <https://doi.org/10.1063/1.327544>.
- [302] J. H. Weaver, A. Franciosi, D. J. Peterman, T. Takeshita, and K. A. Gschneidner, "Electronic structure and surface oxidation of the hawcke compounds CaNi₅, YNi₅, LaNi₅ and ThNi₅," *J. Less Common Met.*, vol. 86, no. 11, pp. 195–202, Jul. 1982, [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(82\)90205-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(82)90205-3).
- [303] P. Selvam, B. Viswanathan, C. S. Swamy, and V. Srinivasan, "Surface properties and their consequences on the hydrogen sorption characteristics of certain materials," *J. Less Common Met.*, vol. 163, no. 1, pp. 89–108, Oct. 1990, [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(90\)90088-2](https://doi.org/10.1016/0022-5088(90)90088-2).
- [304] P. Selvam, B. Viswanathan, and V. Srinivasan, "Some comments on modes of activation of LaNi₅ and CaNi₅ alloys for hydrogen storage," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 14, no. 9, pp. 687–689, 1989, [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(89\)90048-7](https://doi.org/10.1016/0360-3199(89)90048-7).
- [305] P. Selvam, B. Viswanathan, C. S. Swamy, and V. Srinivasan, "Surface properties

- of LaNi₅: A reinvestigation,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 16, no. 1, pp. 23–33, 1991, [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(91\)90057-P](https://doi.org/10.1016/0360-3199(91)90057-P).
- [306] K. Wittmaack, “Current density effects in secondary ion emission studies,” *Nucl. Instruments Methods*, vol. 132, pp. 381–385, Jan. 1976, [https://doi.org/10.1016/0029-554X\(76\)90762-X](https://doi.org/10.1016/0029-554X(76)90762-X).
- [307] А. Г. Коваль, Б. М. Физгеер, and В. А. Литвинов, “Исследование методом МСВИ изменений состава химических соединений на поверхности ванадия,” *ПОВЕРХНОСТЬ. Физика, химия, механика*, vol. 6, pp. 63–69, 1982.
- [308] Y. Kudriavtsev, A. Villegas, A. Godines, and R. Asomoza, “SIMS analysis of residual gas elements with a Cameca IMS-6f ion microprobe,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 10, pp. 3406–3412, Mar. 2006, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.05.064>.
- [309] A. G. Koval’, V. N. Melnikov, and T. A. Zolenko, “Способ измерения тока ионного пучка,” 805164, 1981
- [310] G. K. Sujan, Z. Pan, H. Li, D. Liang, and N. Alam, “An overview on TiFe intermetallic for solid-state hydrogen storage: microstructure, hydrogenation and fabrication processes,” *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 45, no. 5. Taylor and Francis Inc., pp. 410–427, Sep. 02, 2020. <https://doi.org/10.1080/10408436.2019.1652143>.
- [311] M. V. Lototsky, M. W. Davids, V. N. Fokin, E. E. Fokina, and B. P. Tarasov, “Hydrogen-Accumulating Materials Based on Titanium and Iron Alloys (Review),” *Therm. Eng.*, vol. 71, no. 3, pp. 264–279, Mar. 2024, <https://doi.org/10.1134/S0040601524030030>.
- [312] J.-M. Joubert, V. Paul-Boncour, F. Cuevas, J. Zhang, and M. Latroche, “LaNi₅ related AB₅ compounds: Structure, properties and applications,” *J. Alloys Compd.*, vol. 862, p. 158163, May 2021, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158163>.
- [313] F. Šutara, T. Skála, K. Mašek, and V. Matolín, “Surface characterization of activated Ti–Zr–V NEG coatings,” *Vacuum*, vol. 83, no. 5, pp. 824–827, Jan.

- 2009, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2008.08.002>.
- [314] P. Chiggiato and P. Costa Pinto, “Ti-Zr-V non-evaporable getter films: From development to large scale production for the Large Hadron Collider,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 2 SPEC. ISS., pp. 382–388, Oct. 2006, <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2005.12.218>.
- [315] K. Ichimura, N. Inoue, K. Watanabe, and T. Takeuchi, “Absorption and desorption of hydrogen, deuterium, and tritium for Zr–V–Fe getter,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 2, no. 3, pp. 1341–1347, Jun. 1984, <https://doi.org/10.1116/1.572406>.
- [316] V. A. Yartis’, I. Y. Zavaliy, M. V. Lotots’kii, I. I. Bulik, P. B. Novosad, and Y. F. Shmal’ko, “Zr-V-Fe alloys as efficient hydrogen getters,” *Sov. Mater. Sci.*, vol. 27, no. 2, pp. 124–132, 1992, <https://doi.org/10.1007/BF00722980>.
- [317] C. Benvenuti and P. Chiggiato, “Obtention of pressures in the 10–14 torr range by means of a Zr-V-Fe non evaporable getter,” *Vacuum*, vol. 44, no. 5–7, pp. 511–513, May 1993, [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(93\)90084-N](https://doi.org/10.1016/0042-207X(93)90084-N).
- [318] F. Ghezzi and C. Boffito, “Pressure-concentration-temperature characterization of St909 getter alloy with hydrogen,” *Vacuum*, vol. 47, no. 6–8, pp. 991–995, 1996, [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(96\)00109-1](https://doi.org/10.1016/0042-207X(96)00109-1).
- [319] F. Ghezzi, W. T. Shmayda, and G. Bonizzoni, “An experimental investigation of the efficiency of HTO reduction by Zr-Fe-Mn getter alloy,” *Fusion Technol.*, vol. 31, no. 1, pp. 75–105, 1997, <https://doi.org/10.13182/FST97-A30781>.
- [320] Y. Komazaki, M. Uchida, S. Suda, A. Suzuki, S. Ono, and N. Nishimiya, “Equilibrium properties of Ti-Zr-Fe-Mn hydrides,” *J. Less Common Met.*, vol. 89, no. 1, pp. 269–274, Jan. 1983, [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(83\)90279-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(83)90279-5).
- [321] V. A. Yartys and M. V. Lototsky, “Laves type intermetallic compounds as hydrogen storage materials: A review,” *J. Alloys Compd.*, vol. 916, p. 165219, Sep. 2022, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165219>.
- [322] J. München, D. Lipinsky, and H. F. Arlinghaus, “Signals of secondary ions and resonantly and nonresonantly ionized neutrals sputtered from binary alloys as a

- function of oxygen exposure,” in *Surface and Interface Analysis*, Jan. 2013, pp. 117–121. <https://doi.org/10.1002/sia.5027>.
- [323] H. Züchner, U. Bilitewski, and G. Kirch, “Auger electron spectroscopy and secondary ion mass spectrometry investigations of the activation of TiFe for hydrogen uptake,” *J. Less-Common Met.*, vol. 101, no. C, pp. 441–451, 1984, [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90120-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90120-6).
- [324] R. Tang, X. Fu, and C. Ning, “Accurate electron affinity of Ti and fine structures of its anions,” *J. Chem. Phys.*, vol. 149, no. 13, p. 134304, Oct. 2018, <https://doi.org/10.1063/1.5049629>.
- [325] A. R. Krauss and D. M. Gruen, “Secondary-ion emission from oxygen and hydrogen-covered beryllium surfaces. I. Coverage dependence,” *Surf. Sci.*, vol. 90, no. 2, pp. 564–578, Dec. 1979, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(79\)90361-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(79)90361-3).
- [326] A. R. Krauss and D. M. Gruen, “Determination of ion fraction and energy analysis of sputtered particles from deuterium bombarded surfaces,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 63, no. C, pp. 380–385, Dec. 1976, [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(76\)90352-4](https://doi.org/10.1016/0022-3115(76)90352-4).
- [327] A. Wucher and B. J. Garrison, “Unimolecular decomposition in the sputtering of metal clusters,” *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 8, pp. 4855–4864, Aug. 1992, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.4855>.
- [328] A. Giordani, J. Tuggle, and J. L. Hunter, “Design and implementation of a custom built variable temperature stage for a secondary ion mass spectrometer,” *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, vol. 34, no. 3, p. 03H112, May 2016, <https://doi.org/10.1116/1.4941785>.
- [329] W. O. Hofer, H. L. Bay, and P. J. Martin, “Sputter-erosion and impurity emission from titanium and vanadium at low-energy ion bombardment,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 76–77, pp. 156–162, Sep. 1978, [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(78\)90129-0](https://doi.org/10.1016/0022-3115(78)90129-0).
- [330] M. Enomoto, “The Ti-V-Zr system (titanium-vanadium-zirconium),” *J. Phase*

- Equilibria*, vol. 13, no. 2, pp. 206–210, Apr. 1992,
<https://doi.org/10.1007/BF02667490>.
- [331] J. C. Shelton, H. R. Patil, and J. M. Blakely, “Equilibrium segregation of carbon to a nickel (111) surface: A surface phase transition,” *Surf. Sci.*, vol. 43, no. 2, pp. 493–520, Jun. 1974, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(74\)90272-6](https://doi.org/10.1016/0039-6028(74)90272-6).
- [332] L. C. Isett and J. M. Blakely, “Segregation isosteres for carbon at the (100) surface of nickel,” *Surf. Sci.*, vol. 58, no. 2, pp. 397–414, Jan. 1976, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(76\)90478-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(76)90478-7).
- [333] R. G. Musket, W. McLean, C. A. Colmenares, D. M. Makowiecki, and W. J. Siekhaus, “Preparation of atomically clean surfaces of selected elements: A review,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 10, no. 2, pp. 143–207, Jan. 1982, [https://doi.org/10.1016/0378-5963\(82\)90142-8](https://doi.org/10.1016/0378-5963(82)90142-8).
- [334] H. Oechsner, “Secondary neutral mass spectrometric investigations on the formation of sputter-generated molecules by atomic combination,” *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, vol. 103, no. 1, pp. 31–43, Dec. 1990, [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(90\)80014-T](https://doi.org/10.1016/0168-1176(90)80014-T).
- [335] B. Saha and P. Chakraborty, “On the formation mechanism of MCS_2^+ molecular ions under varying oxygen environment,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 258, no. 1, pp. 246–249, May 2007, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2006.12.119>.
- [336] T. Mootz, A. Adriaens, and F. Adams, “Investigations on the MCS_2^+ formation in secondary ion mass spectrometry,” *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, vol. 156, no. 1–2, pp. 1–10, Nov. 1996, [https://doi.org/10.1016/S0168-1176\(96\)04410-2](https://doi.org/10.1016/S0168-1176(96)04410-2).
- [337] B. Saha and P. Chakraborty, “ MCS_n^+ -SIMS: An Innovative Approach for Direct Compositional Analysis of Materials without Standards,” *Energy Procedia*, vol. 41, pp. 80–109, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.09.009>.
- [338] G. C. Allen and I. T. Brown, “Secondary-ion mass spectrometry of superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ and insulating La_2CuO_4 materials,” *Philos. Mag. Lett.*, vol. 58, no. 5, pp. 219–225, Nov. 1988,

- <https://doi.org/10.1080/09500838808214756>.
- [339] E. Michiels and R. Gijbels, "Cluster ion distributions and correlation with fragment valence in laser-induced mass spectra of oxides," *Anal. Chem.*, vol. 56, no. 7, pp. 1115–1121, Jun. 1984, <https://doi.org/10.1021/ac00271a014>.
- [340] J. C. Rienstra-Kiracofe, G. S. Tschumper, H. F. Schaefer, S. Nandi, and G. B. Ellison, "Atomic and Molecular Electron Affinities: Photoelectron Experiments and Theoretical Computations," *Chem. Rev.*, vol. 102, no. 1, pp. 231–282, Jan. 2002, <https://doi.org/10.1021/cr990044u>.
- [341] F. Loheide, J. Scholz, and H. Züchner, "Hydrogen (deuterium) bonding properties in ZrV₂D_x studied by SIMS and SNMS," *J. Alloys Compd.*, vol. 253–254, pp. 463–466, May 1997, [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)03001-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)03001-0).
- [342] X. Wang, G. V. Chertihin, and L. Andrews, "Matrix Infrared Spectra and DFT Calculations of the Reactive MH_x (x = 1, 2, and 3), (H₂)MH₂, MH₂⁺, and MH₄⁻ (M = Sc, Y, and La) Species," *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, no. 40, pp. 9213–9225, Oct. 2002, <https://doi.org/10.1021/jp026166z>.
- [343] G. V. Chertihin and L. Andrews, "Reactions of Laser Ablated Ti Atoms with Hydrogen during Condensation in Excess Argon. Infrared Spectra of the TiH, TiH₂, TiH₃, and TiH₄ Molecules," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, no. 18, pp. 8322–8327, Sep. 1994, <https://doi.org/10.1021/ja00097a045>.
- [344] G. V. Chertihin and L. Andrews, "Infrared spectra of FeH, FeH₂, and FeH₃ in solid argon," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 32, pp. 12131–12134, 1995, <https://doi.org/10.1021/j100032a013>.
- [345] G. V. Chertihin and L. Andrews, "Reactions of laser-ablated Zr and Hf atoms with hydrogen. Matrix infrared spectra of the MH, MH₂, MH₃, and MH₄ molecules," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 41, pp. 15004–15010, Oct. 1995, <https://doi.org/10.1021/j100041a014>.
- [346] K. Christmann, "3.4.1 Adsorbate properties of hydrogen on solid surfaces," in *Adsorbed Layers on Surfaces. Part 5: Adsorption of molecules on metal, semiconductor and oxide surfaces*, H. P. Bonzel, Ed., Springer Berlin Heidelberg, pp. 1–130. https://doi.org/10.1007/11364856_1.

- [347] R. Liyanage, J. Conceição, and P. B. Armentrout, “Guided ion beam studies of the reactions of Vn^+ ($n=2-13$) with D_2 : Cluster–deuteride bond energies as a chemical probe of cluster electronic structure,” *J. Chem. Phys.*, vol. 116, no. 3, p. 936, Dec. 2001, <https://doi.org/10.1063/1.1428342>.
- [348] J. B. Griffin and P. B. Armentrout, “Guided ion-beam studies of the reactions of Fen^+ ($n=1-18$) with CO_2 : Iron cluster oxide bond energies,” *J. Chem. Phys.*, vol. 107, no. 14, pp. 5345–5355, Oct. 1997, <https://doi.org/10.1063/1.474244>.
- [349] V. T. Cherepin, M. O. Vasylyev, I. M. Makeeva, V. M. Kolesnik, and S. M. Voloshko, “Secondary Ion Emission during the Proton Bombardment of Metal Surfaces,” *Usp. Fiz. Met.*, vol. 19, no. 1, pp. 49–69, Mar. 2018, <https://doi.org/10.15407/ufm.19.01.049>.
- [350] J. Sopka and H. Oechsner, “Determination of hydrogen concentration depth profiles in a-Si:H by Secondary Neutral Mass Spectrometry (SNMS),” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 114, pp. 208–210, Dec. 1989, [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(89\)90115-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(89)90115-4).
- [351] V. V. Ovchinnikov, F. F. Makhin’ko, and V. I. Solomonov, “Thermal-spikes temperature measurement in pure metals under argon ion irradiation ($E = 5-15$ keV),” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 652, p. 012070, Nov. 2015, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/652/1/012070>.
- [352] Y. Kudriavtsev, R. Asomoza, A. Hernandez, D. Y. Kazantsev, B. Y. Ber, and A. N. Gorokhov, “Nonlinear effects in low-energy ion sputtering of solids,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 38, no. 5, p. 053203, Sep. 2020, <https://doi.org/10.1116/6.0000262>.
- [353] H. Wenzl and E. Lebsanft, “Phase diagram and thermodynamic parameters of the quasibinary interstitial alloy $Fe_{0.5}Ti_{0.5}H_x$ in equilibrium with hydrogen gas,” *J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 10, no. 10, pp. 2147–2156, 1980, <https://doi.org/10.1088/0305-4608/10/10/012>.
- [354] J. M. Welter, G. Arnold, and H. Wenzl, “Solubility of hydrogen and deuterium at low concentration in $Fe_{0.5}Ti_{0.5}$,” *J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 13, no. 9, pp. 1773–1784, 1983, <https://doi.org/10.1088/0305-4608/13/9/006>.

- [355] T. Kammler, S. Wehner, and J. Küppers, “Interaction of thermal H atoms with Ni(100)H surfaces: through surface penetration and adsorbed hydrogen abstraction,” *Surf. Sci.*, vol. 339, no. 1–2, pp. 125–134, Sep. 1995, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)00584-6](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)00584-6).
- [356] M. Wilde and K. Fukutani, “Penetration mechanisms of surface-adsorbed hydrogen atoms into bulk metals: Experiment and model,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 78, no. 11, Sep. 2008, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.115411>.
- [357] Y. L. Liu, Y. Zhang, H. B. Zhou, G. H. Lu, F. Liu, and G. N. Luo, “Vacancy trapping mechanism for hydrogen bubble formation in metal,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 79, no. 17, May 2009, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.172103>.
- [358] S. M. Myers *et al.*, “Hydrogen interactions with defects in crystalline solids,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 64, no. 2, pp. 559–617, 1992, <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.64.559>.
- [359] M. Kopcewicz, J. Jagielski, and T. Stobiecki, “Structural transformations induced in Fe/Ti multilayers by Ar- and Kr-ion irradiation,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 17, no. 13, pp. 2149–2165, Apr. 2005, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/13/013>.
- [360] Z. Wang and E. . Seebauer, “Estimating pre-exponential factors for desorption from semiconductors: consequences for a priori process modeling,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 181, no. 1–2, pp. 111–120, Sep. 2001, [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00382-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00382-8).
- [361] Y. K. Tovbin, “Theory of adsorption-desorption kinetics on flat heterogeneous surfaces,” in *Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces*, W. Rudziński, W. A. Steele, and G. Zgrablich, Eds., 1997, pp. 201–284. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(97\)80067-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(97)80067-5).
- [362] V. P. Zhdanov, “Arrhenius parameters for rate processes on solid surfaces,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 12, no. 5, pp. 185–242, May 1991, [https://doi.org/10.1016/0167-5729\(91\)90011-L](https://doi.org/10.1016/0167-5729(91)90011-L).

- [363] Y. K. Tovbin, "Theory of adsorption-desorption kinetics on flat heterogeneous surfaces," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 104, pp. 201–284, 1997, [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(97\)80067-5](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(97)80067-5).
- [364] G. Ross, "Analysis of hydrogen isotopes in materials by secondary ion mass spectrometry and nuclear microanalysis," *Vacuum*, vol. 45, no. 4, pp. 375–387, 1994, [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(94\)90306-9](https://doi.org/10.1016/0042-207X(94)90306-9).
- [365] D. L. S. Nieskens, A. P. van Bavel, and J. W. Niemantsverdriet, "The analysis of temperature programmed desorption experiments of systems with lateral interactions; implications of the compensation effect," *Surf. Sci.*, vol. 546, no. 2–3, pp. 159–169, Dec. 2003, <https://doi.org/10.1016/j.susc.2003.09.035>.
- [366] P. Dantzer and O. J. Kleppa, "Thermodynamics of the lanthanum-hydrogen system at 917°K," *J. Solid State Chem.*, vol. 35, no. 1, pp. 34–42, Nov. 1980, [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(80\)90460-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(80)90460-0).
- [367] K. Ichimura, M. Matsuyama, K. Watanabe, and T. Takeuchi, "Absorption/desorption of hydrogen isotopes and isotopic waters by Zr-alloy getters," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 6, no. 4, pp. 2541–2545, Jun. 1988, <https://doi.org/10.1116/1.575543>.
- [368] T. B. Zhang *et al.*, "Hydrogen absorption properties of Zr(V_{1-x}Fe_x)₂ intermetallic compounds," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 3, pp. 2328–2335, Feb. 2012, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.089>.
- [369] B. V. Ivanov *et al.*, "Measurement of Hydrogen Diffusion in Zirconium Alloys by the Radioluminography Method," *Inorg. Mater. Appl. Res.*, vol. 10, no. 3, pp. 713–720, May 2019, <https://doi.org/10.1134/S2075113319030110>.
- [370] S. Gudmundsdóttir, E. Skúlason, K.-J. Weststrate, L. Juurlink, and H. Jónsson, "Hydrogen adsorption and desorption at the Pt(110)-(1×2) surface: experimental and theoretical study," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 17, p. 6323, 2013, <https://doi.org/10.1039/c3cp44503h>.
- [371] C. Yu *et al.*, "H₂ Thermal Desorption Spectra on Pt(111): A Density Functional Theory and Kinetic Monte Carlo Simulation Study," *Catalysts*, vol. 8, no. 10, p. 450, Oct. 2018, <https://doi.org/10.3390/catal8100450>.

- [372] C.-S. Wong, C. S. Wang, J. A. Whaley, J. D. Sugar, R. D. Kolasinski, and K. Thürmer, “How oxygen passivates polycrystalline nickel surfaces,” *J. Chem. Phys.*, vol. 155, no. 9, p. 094701, Sep. 2021, <https://doi.org/10.1063/5.0060352>.

**ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ
ДИСЕРТАЦІЇ**

***Статті у періодичних наукових виданнях в яких опубліковані основні наукові
результати дисертації:***

*статті в наукових фахових виданнях України, що входять до міжнародних
наукометричних баз Scopus та Web of Science*

1. Litvinov V. A., **Okseniuk I. I.**, Shevchenko D. I., Koppe V. T., Bobkov V. V., Chornous V. M. SIMS study of the surface of TiFe hydride forming alloy. *Ukrainian Journal of Physics*. 2017. Vol. 62, № 3. P. 195–201. <https://doi.org/10.15407/ujpe62.03.0195> (*Особистий внесок здобувача: участь у плануванні та проведенні експериментів, обробці та аналізі експериментальних даних, обговоренні та інтерпретації результатів*) (Видання входить до переліку фахових видань України категорії «А» та наукометричних баз Scopus та Web of Science, квартиль Q4)
2. Litvinov V. A., **Okseniuk I. I.**, Shevchenko D. I., Bobkov V. V. SIMS study of the surface of lanthanum-based alloys. *Ukrainian Journal of Physics*. 2017. Vol. 62, № 10. P. 845–857. <https://doi.org/10.15407/ujpe62.10.0845> (*Особистий внесок здобувача: участь у плануванні та проведенні експериментів, обробці та аналізі експериментальних даних, обговоренні та інтерпретації результатів*) (Видання входить до переліку фахових видань України категорії «А» та наукометричних баз Scopus та Web of Science, квартиль Q4)
3. Litvinov V. A., **Okseniuk I. I.**, Shevchenko D. I., Bobkov V. V. Secondary-ion mass spectrometry study of LaNi₅-hydrogen-oxygen system. *Ukrainian Journal of Physics*. 2021. Vol. 66, № 8. P. 723–735. <https://doi.org/10.15407/ujpe66.8.723> (*Особистий внесок здобувача: участь у плануванні та проведенні експериментів, обробці та аналізі експериментальних даних, обговоренні та інтерпретації результатів*) (Видання входить до переліку фахових видань України категорії «А» та наукометричних баз Scopus та Web of Science, квартиль Q3)

4. Litvinov V. O., **Okseniuk I. I.**, Shevchenko D. I., Bobkov V. V. Sputtering of Oxides from LaNi₅ Surface. *East European Journal of Physics*. 2021. № 3. P. 30–36. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2021-3-04> (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обробці та аналізі експериментальних даних, обговоренні та інтерпретації результатів) (Видання входить до переліку фахових видань України категорії «А» та наукометричних баз Scopus та Web of Science, квартиль Q4)
5. **Okseniuk I. I.**, Litvinov V. O., Shevchenko D. I., Afanasieva I. O., Bobkov V. V. A Simplistic Analytical Model for Hydrogen Surface Coverage under the Influence of various Surface-related Processes and Ion Bombardment. *East European Journal of Physics*. 2024. Vol. 2. P. 99–110. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2024-2-08> (Особистий внесок здобувача: розробка моделі, виконання розрахунків, моделювання та аналізу, планування та проведення експериментів, обробка та аналіз експериментальних даних, інтерпретація результатів, підготовка матеріалів до публікації, написання статті) (Видання входить до переліку фахових видань України категорії «А» та наукометричних баз Scopus та Web of Science, квартиль Q3)

статті в зарубіжних спеціалізованих виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science

6. **Okseniuk I.**, Shevchenko D. SIMS studies of hydrogen interaction with the TiFe alloy surface: hydrogen influence on secondary ion yields. *Surface Science*. 2022. Vol. 716. A. 121963. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2021.121963> (Особистий внесок здобувача: планування та проведення експериментів, обробка та аналіз експериментальних даних, інтерпретація результатів, підготовка матеріалів до публікації, написання статті) (країна видання: Нідерланди, входить до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science, квартиль Q2)
7. **Okseniuk I. I.**, Litvinov V. O., Shevchenko D. I., Vasilenko R. L., Bogatyrenko S.

I., Bobkov V. V. Hydrogen interaction with Zr-based getter alloys in high vacuum conditions: In situ SIMS-TPD studies. *Vacuum*. 2022. Vol. 197. A. 110861. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110861> (Особистий внесок здобувача: планування та проведення експериментів, обробка та аналіз експериментальних даних, інтерпретація результатів, підготовка матеріалів до публікації, написання статті) (країна видання: Сполучене Королівство Великобританія, входить до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science, кuartиль Q1)

***Тези доповідей на наукових конференціях та школах які засвідчують
апробацію матеріалів дисертації:***

8. **Okseniuk I. I.**, Litvinov V. A., Koppe V. T., Shevchenko D. I., Bobkov V. V. The study of surface of alloys for hydrogen storage by SIMS. *International Young Scientists Forum on Applied Physics «YSF 2015»*: IEEE Proceedings, Dnipropetrovsk, Sept. 29 – Oct. 2, 2015. P.1. /ISBN 978-1-4673-6977-0, <https://doi.org/10.1109/YSF.2015.7333250> (Форма участі: усна доповідь) (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментів, обробці експериментальних даних, обговоренні та інтерпретації результатів, підготовка матеріалів та презентація результатів)
9. Літвінов В. О., Коппе В. Т., Шевченко Д. І., Бобков В. В., **Оксенюк І. І.** Дослідження поверхні гідридоутворюючого сплава TiFe методом ВІМС у вакуумі та в атмосфері водню. *XIII конференція з фізики високих енергій, ядерної фізики та прискорювачів* : Тези доп., м. Харків, 16–20 берез. 2015 р. С. 66. (Форма участі: усна доповідь) (Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментів, обробці експериментальних даних, обговоренні та інтерпретації результатів, підготовці матеріалів до публікації, презентація результатів)
10. **Оксенюк І. І.**, Літвінов В. О., Шевченко Д. І., Бобков В. В. Вторинно-іонні мас-спектрометричні дослідження гідрування сплава-накопичувача водню на

- основі La. *XIV конференція з фізики високих енергій, ядерної фізики та прискорювачів* : Тези доп., м. Харків, 22–25 берез. 2016 р. С. 68. (Форма участі: усна доповідь) (*Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментів, обробці експериментальних даних, обговоренні та інтерпретації результатів, підготовці матеріалів до публікації, презентація результатів*)
11. Litvinov V. A., **Okseniuk I. I.**, Shevchenko D. I., Bobkov V. V. The studies of surfaces of hydride-forming TiFe and LaNi₅ alloys by SIMS. *13th Kudowa Summer School “Towards Fusion Energy”* : proceedings, Kudowa-Zdrój, Jun. 13–17 2016. P. 88. (Форма участі: усна доповідь) (*Особистий внесок здобувача: участь у плануванні та проведенні експериментів, обробці експериментальних даних, обговоренні та інтерпретації результатів, підготовка матеріалів до публікації, презентація результатів*)
12. **Оксенюк І. І.**, Літвінов В. О., Шевченко Д. І., Бобков В. В. Дослідження поверхні гетерного сплаву Zr₂Fe при взаємодії з воднем методом ВІМС. *XV конференція з фізики високих енергій, ядерної фізики та прискорювачів* : Тези доп., м. Харків, 21–24 берез. 2017 р. С. 33. (*Особистий внесок здобувача: участь у плануванні, проведення експериментів, обробка та аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні та інтерпретації результатів, підготовка матеріалів до публікації, презентація результатів*)
13. **Оксенюк І. І.**, Літвінов В. О., Шевченко Д. І., Бобков В. В. Дослідження кінетики процесів взаємодії водню з гетерним сплавом Zr₂Fe методом ВІМС. *Міжнародна конференція молодих учених і аспірантів «ІЕФ 2017»* : Матеріали міжнар. конф., м. Ужгород, 23–26 трав. 2017 р. С. 52–55. (Форма участі: усна доповідь)(*Особистий внесок здобувача: планування та проведення експериментів, обробка та аналіз експериментальних даних, інтерпретація результатів, підготовка матеріалів до публікації, презентація результатів*)
14. **Оксенюк І. І.**, Літвінов В. О., Шевченко Д. І., Бобков В. В. Дослідження процесів взаємодії кисню з поверхнею сплава-накопичувача водню

- LaNi₅. *XVII Конференція з фізики високих енергій та ядерної фізики* : Тези доп., м. Харків, 26–29 берез. 2019 р. С. 49. (Форма участі: усна доповідь) (*Особистий внесок здобувача: участь у плануванні та проведенні експериментів, обробці експериментальних даних, обговоренні та інтерпретації результатів, підготовка матеріалів до публікації, презентація результатів*)
15. Літвінов В. О., **Оксенюк І. І.**, Шевченко Д. І., Бобков В. В. ВІМС дослідження взаємодії сплава TiFe з киснем. *XVIII Конференція з фізики високих енергій та ядерної фізики* : Тези доп., м. Харків, 24–27 берез. 2020 р. С. 107. (Форма участі: усна доповідь) (*Особистий внесок здобувача: участь у плануванні та проведенні експериментів, обробці експериментальних даних, обговоренні та інтерпретації результатів, підготовка матеріалів до публікації, презентація результатів*)
16. **Оксенюк І. І.**, Літвінов В. О., Шевченко Д. І., Бобков В. В. Емісія вторинних іонів з поверхні сплавів за наявності хемосорбованого водню. *XIX Конференція з фізики високих енергій та ядерної фізики* : Тези доп., м. Харків, 24–27 берез. 2021 р. С. 98. (Форма участі: усна доповідь) (*Особистий внесок здобувача: участь у плануванні та проведенні експериментів, обробка та аналіз експериментальних даних, інтерпретація результатів, підготовка матеріалів до публікації, презентація результатів*)
17. **Оксенюк І. І.**, Літвінов В. О., Шевченко Д. І., Бобков В. В. Концентрація адсорбату під впливом розпилення іонним бомбардуванням та інших процесів. *Міжнародна конференція «Ужгородська школа з атомної фізики та квантової електроніки»* : Матеріали міжнар. конф., м. Ужгород, 26–27 трав. 2022 р. С. 67–71. (Форма участі: усна доповідь) (*Особистий внесок здобувача: участь у плануванні та проведенні експериментів, обробці експериментальних даних, обговоренні та інтерпретації результатів, розробка математичної моделі, проведення розрахунків та аналізу, підготовка матеріалів до публікації, презентація результатів*)
18. **Оксенюк І. І.**, Літвінов В. О., Шевченко Д. І., Бобков В. В. Аналітична

модель зв'язку поверхневої концентрації водню із різними процесами в умовах ВІМС-вимірювань. *XX Конференція з фізики високих енергій та ядерної фізики* : Тези доп., м. Харків, 2022 р. С. 47. (Форма участі: публікація тез) (*Особистий внесок здобувача: участь у плануванні та проведенні експериментів, обробці експериментальних даних, обговоренні та інтерпретації результатів, розробка математичної моделі, проведення розрахунків та аналізу, підготовка матеріалів до публікації, презентація результатів*)

19. **Okseniuk I. I.**, Litvinov V. O., Bobkov V. V. Detection of alloys constitution heterogeneity by SIMS analysis of their interaction with hydrogen. *XXI conference of high energy physics and nuclear physics* : Abstracts of reports, Kharkiv, Mar. 21–24 2023. P. 120. (Форма участі: усна доповідь) (*Особистий внесок здобувача: участь у плануванні та проведенні експериментів, аналіз експериментальних даних, інтерпретація результатів, підготовка матеріалів до публікації, презентація результатів*)