

УДК 53.043, 53.082.79

## СОУДАРЕНИЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ИОНОВ ( $H^+$ , $Cl^+$ , $HCl^+$ ) С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ: ЭМИССИЯ ВТОРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ И ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ

А. И. Чичинин<sup>1</sup>, М. Порецкий<sup>2</sup>, К. Мауль<sup>2</sup>, К. -Х. Герике<sup>2</sup>

*Внутри времяпролетного масс-спектрометра создана ловушка для положительных ионов ( $H^+$ ,  $Cl^+$ ,  $HCl^+$ ). Измерены выходы вторичных электронов и отрицательных ионов ( $HCl^-$ ,  $H^-$ ), образующихся в результате прямого и обратного рассеяния положительных ионов на стальной проволоке при различных кинетических энергиях (200–750 эВ).*

**Ключевые слова:** времяпролетная масс-спектрометрия,  $H^-$ ,  $Cl^-$ ,  $HCl^-$ , столкновения ионов с поверхностью, резонансно-усиленная многофотонная ионизация.

*Введение.* Обмен зарядами между положительными ионами и твердой поверхностью известен с 1931 и в настоящее время изучен экспериментально [1–6] и теоретически [6–10]. Важным применением этого эффекта является вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС, SIMS), появившаяся в 1960-х годах. Эта техника считается вероятно самой чувствительной техникой для анализа химического состава поверхности.

Например, в работе [1] низкоэнергетическое рассеяние (НЭИР, LEIS) ионов  $H^+$  и  $He^+$   $Ne^+$  поверхностью из сплава  $Pt_3Sn$  использовалось для выяснения соотношения между Pt и Sn, причем сравнивалось с другими техниками (ESCA, Auger, Co absorption). Оказалось, что только НЭИР и Co absorption способны определить это соотношение на поверхности сплава, которое часто очень сильно отличается от соотношения в объеме.

Существуют и другие применения этого эффекта. Например, отрицательные ионы, полученные на поверхности из цезия, используются для получения пучков из нейтраль-

<sup>1</sup> Институт химической кинетики и горения СО РАН и Новосибирский Государственный университет, 630090 Россия, Новосибирск; e-mail: Chichinin@kinetics.nsc.ru.

<sup>2</sup> Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, TU Braunschweig, 38106 Braunschweig, Germany.

ных частиц с большой энергией ( $> 100$  кэВ) в международном экспериментальном термоядерном реакторе (ITER).

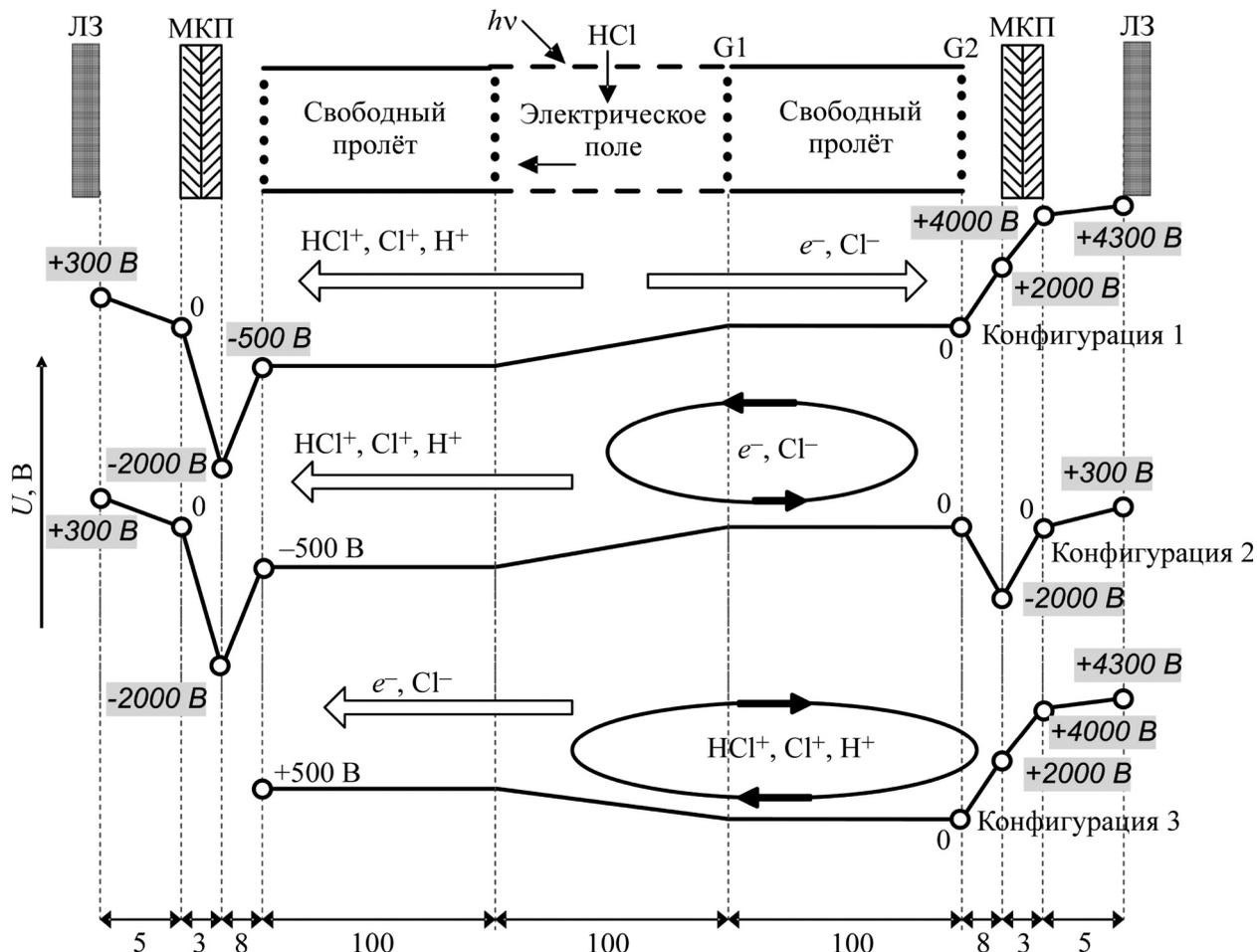


Рис. 1: Вверху: схема времяпролетного масс-спектрометра. ЛЗ – линии задержки, МКП – микроканальные пластины. Внизу изображены три конфигурации напряжений: 1) для одновременной регистрации  $A^-$  и  $A^+$ , 2) для ловушки для  $A^-$ , регистрация  $A^+$ , 3) ловушка для  $A^+$ . Здесь  $A^+$  и  $A^-$  – обозначения положительных и отрицательных ионов. Указаны напряжения в ключевых плоскостях (отмечены кружками). В самом низу – размеры в мм.

Для рассеяния “медленных” ( $E_{kin} < 1$  кэВ) ионов, то есть НЭИР, имеется два механизма: в первом из них перезарядка возникает за счет энергии рекомбинации, а во втором – за счет кинетической энергии положительного иона [2]. Нас в данной работе будет интересовать этот второй “кинетический” механизм.

*Экспериментальная установка.* Установка состоит из двух частей: времяпролетного масс-спектрометра (ВПМС) и лазерной системы [11]. Схема ВПМС представлена на рис. 1: это цилиндр диаметром 10 м, на обоих концах которого находятся детекторы ионов. Цилиндр с помощью стальных сеток разбит на три отсека. В центральном отсеке имеется постоянное электрическое поле, боковые отсеки предназначены для свободного пролета ионов и электронов. В середине ВПМС ось масс-спектрометра пересекают под прямыми углами импульсный молекулярный пучок и лазерный луч. Лазерный луч создает положительные ионы и электроны с помощью Резонансно-Усиленной Много-Фотонной Ионизации (РУМФИ).

С обоих концов цилиндра находятся двуслойные микроканальные пластины (МКП) диаметром 8 см (Hamamatsu, 60% площади занято отверстиями диаметром 25 мкм). При попадании в них фотонов, электронов или ионов, они порождают  $\sim 10^6$  электронов, которые ускоряются к находящимся за МКП “трехмерным” детекторам (Roentdek). Каждый детектор – это две линии задержки (ЛЗ), намотанные на прямоугольный каркас. Измерение времени появления сигнала на концах ЛЗ позволяет вычислить и координаты “события”, и его время. Вакуумная камера откачивалась двумя турбомолекулярными насосами, до давления  $10^{-6}$  мбар.

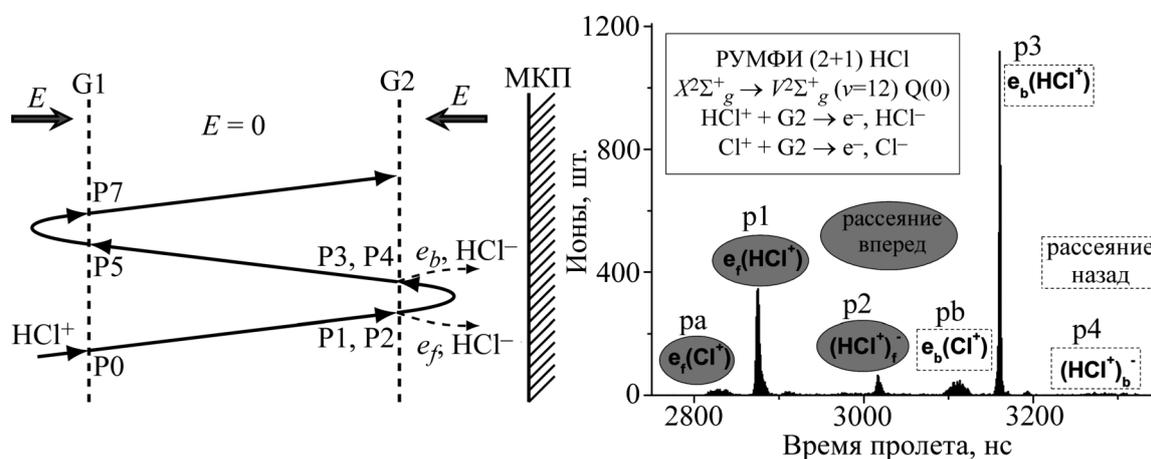


Рис. 2: Слева: осцилляции ионов  $HCl^+$  между двумя отталкивающими электрическими полями  $E$ , приводящие к столкновениям с решетками  $G1$ ,  $G2$ . Движение для наглядности растянуто вдоль вертикальной оси.

Лазерная система состоит из Nd-YAG-лазера, который накачивает лазер на красителе, излучения которого, после ББО-кристалла, то есть с удвоенной частотой (234–240 нм, 10 Гц, 100 мкДж/имп), фокусируется в центре ВПМС. Использовался сверхзвуковой холодный (7 К) молекулярный пучок из чистого HCl. Двухфотонное возбуждение молекул HCl производилось на переходе из основного состояния в состояния  $V^1\Sigma^+(v' = 12, 15; J' = 0)$  с частотами  $84745.60 \text{ см}^{-1}$  для  $v' = 12$  и  $86401.6 \text{ см}^{-1}$  для  $v' = 15$  [12]. Первый из этих двух переходов хорош тем, что порождает, наряду с  $\text{HCl}^+$ ,  $\text{Cl}^+$  и  $\text{H}^+$ , рекордное количество ионов  $\text{Cl}^-$  [12].

Элементарный состав нержавеющей проволоки, из которой сделаны сетки, был изучен с помощью электронного микроскопа (JEOL JSM 6400), использующего дисперсионную рентгеновскую флуоресценцию (EDX). Массовый состав проволоки, Cr/Fe/Ni = 18.52/73.32/8.15, доли даны в %. Диаметр проволоки 52 мкм, расстояние между проволоками 0.5 мм, то есть каждая сетка закрывает собой 19% площади.

Эта установка была создана в Брауншвайге (Германия), но в связи с выходом на пенсию проф. К. -Х. Герике в 2017 году переехала в Новосибирск.

*Результаты и их обсуждение.* В данной работе в основном использовалась третья конфигурация напряжений, см. рис. 1, то есть “ловушка” для положительных ионов, которые осциллируют между точкой зарождения и МКП. Во время пролета в одну сторону эти ионы могут дважды рассеяться на сетках G1 и G2, при этом либо порождая электроны, либо нейтрализуясь, либо порождая отрицательные ионы. На рис. 2 дан времяпролетный профиль и схема соударений ионов  $\text{HCl}^+$  с сетками. Точки этих соударений отмечены символами P1, P2, P3, ..., а для ионов  $\text{Cl}^+$  — Pa, Pb, ...

Наблюдая затухание сигнала отрицательных ионов или электронов, можно вычислить, какая доля положительных ионов гибнет в результате каждого столкновения с сетками. Оказалось, что 19%, то есть столько же, сколько площади занимает сетка от сечения масс-спектрометра. Это означает, что попадание положительных ионов в проволоку ведет к гибели этого иона, то есть перезарядку, причем, как известно из литературы [1], нейтральных частиц образуется намного больше, чем отрицательных.

На рис. 3 показаны зависимости выхода электронов  $[e^-]/\Delta [\text{HCl}^+]$  от кинетической энергии  $E_{\text{kin}}$  ионов  $\text{Cl}^+$  и  $\text{HCl}^+$ . Здесь и дальше в отношениях вида  $[A^-]/\Delta[B]$  числитель – это количество зарегистрированных отрицательных частиц  $A^-$  ( $A = e, \text{H}$  и  $\text{HCl}$ ), а знаменатель – количество ионов  $B$ , “погибших” в этом столкновении с сеткой ( $B = \text{H}^+, \text{Cl}^+, \text{HCl}^+$  и  $\text{Cl}^-$ ). Разность  $\Delta[B]$  находится из экспериментов в первой конфигурации рис. 1. Зависимости на рис. 3 квадратичны.

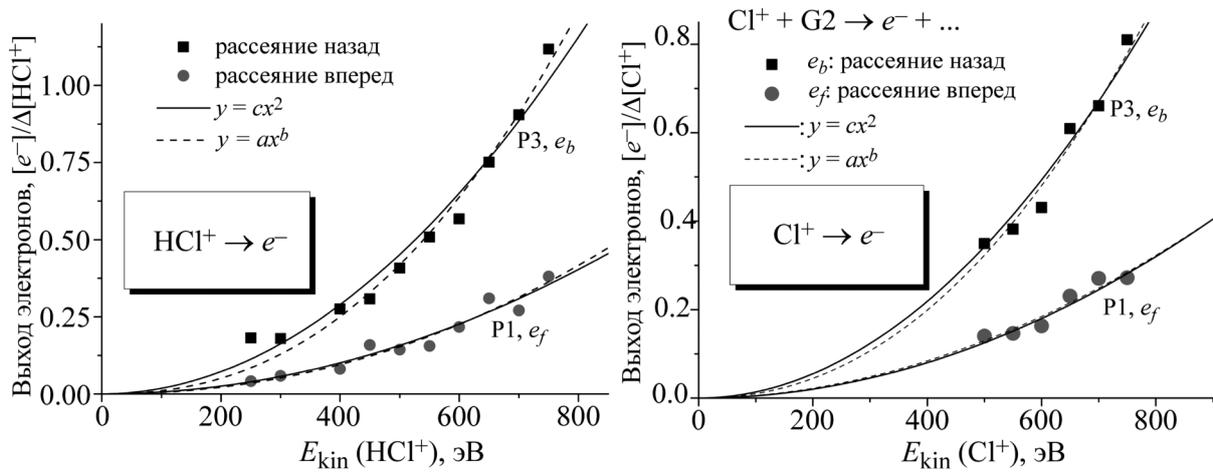


Рис. 3: Рассеяние ионов  $HCl^+$  и  $Cl^+$ , приводящее к эмиссии электронов. Показаны результаты подгонки разными функциями. Слева  $e_b : b = 2.3 \pm 0.2$  и  $e_f : b = 2.1 \pm 0.2$ , справа  $e_b : b = 2.17 \pm 0.2$  и  $e_f : b = 1.94 \pm 0.2$ .

Похожие зависимости приведены, например, в работе [3], где наблюдалась эмиссия электронов с поверхности кристаллического золота в результате бомбардировки ионами  $H^+$ ,  $He^+$ ,  $Ne^+$ ,  $Ar^+$  и  $Xe^+$ .

На рис. 4 показаны зависимости в результате рассеяния ионов  $Cl^-$  и  $H^+$  от  $E_{kin}$ . В опытах с ионами  $Cl^-$  использовалась первая конфигурация напряжений (см. рис. 1), “нормальная” регистрация отрицательных ионов. Зависимость оказалась не квадратич-

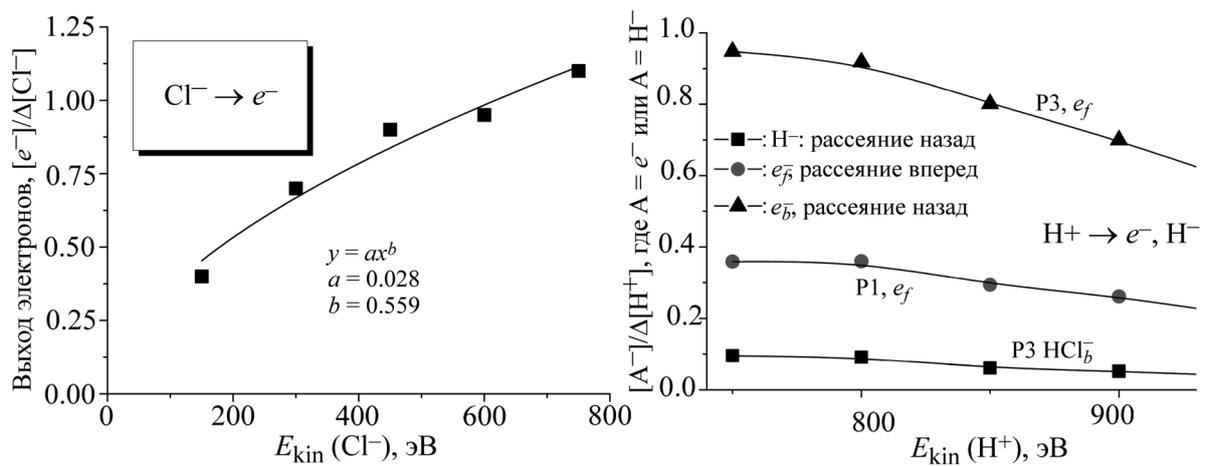


Рис. 4: Рассеяние ионов  $Cl^-$  (слева) и  $H^+$  (справа), приводящее к эмиссии электронов.

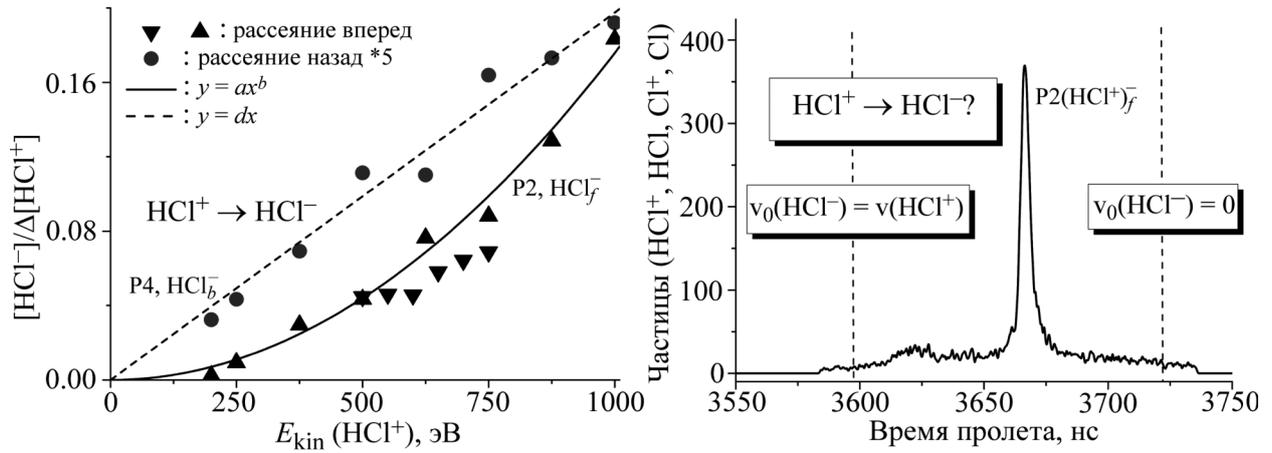


Рис. 5: Рассеяние ионов  $HCl^+$ , приводящее к образованию  $HCl^-$ . Слева: данные для рассеяния назад умножены в 5 раз,  $P2 : b = 2.06 \pm 0.14$ . Справа: времяпролётный профиль ионов  $HCl^-$ . Справа: времяпролётный профиль ионов  $HCl^-$ .

ной, а “корневой”,  $[e^-] \sim \sqrt{[Cl^-]}$  (см. рис. 4 слева). Найти аналогичные эксперименты в литературе нам не удалось.

Что касается перезарядки ионов  $H^+$  (см. рис. 4 справа), то графики совершенно не похожи на графики для перезарядки ионов  $Cl^+$  и  $HCl^+$  (см. рис. 3), хотя и измерены в очень узком интервале  $E_{kin}$ . Это пока непонятно.

На рис. 5 показаны зависимости выхода ионов  $HCl^-$  в результате рассеяния ионов  $HCl^+$  от  $E_{kin}(HCl^+)$ , а также времяпролётный профиль ионов  $HCl^-$ . Вертикальным пунктиром показано, где должен быть пик, если бы после соударения с решеткой G2 ионы  $HCl^-$  имели скорость, как у исходного иона  $HCl^+$  (слева) или нулевую скорость (справа). Пик, как видим, находится посередине.

Почему ионы  $HCl^-$  меняют скорость? В работе [4] показано, что образование ионов  $H^-$  при бомбардировке протонами поверхностей из Mg, Al и Ag имеет сильную угловую зависимость: ионы  $H^-$  вылетают под углами  $\sim 35^\circ$  к поверхности (угол падения  $4^\circ$ , энергия протонов 4 кэВ).

Интересно также очень широкое распределение около пика  $P2(HCl^+)_f^-$  на рис. 5 справа. Вероятнее всего – это нейтральные атомы Cl и HCl, получившиеся в результате нейтрализации на сетке. И значит, при специальной подготовке эксперимента можно будет изучать рассеяние положительных ионов, приводящее к нейтрализации.

*Заключение.* Предложена новая техника для исследования перезарядки ионов при столкновении с металлической поверхностью. Достоинства этой техники:

1) Положительный ион может быть приготовлен методом РУМФИ в заданном электронно-колебательно-вращательном состоянии, к тому же с ориентированным вращательным моментом. В результате можно изучать, например, как рассеяние и перезарядка положительных ионов зависит от их вращательного возбуждения и его ориентации.

2) Методом РУМФИ можно приготовить множество различных многоатомных положительных ионов для изучения их столкновений с поверхностью. Других таких чистых методов приготовления сложных ионов, по-видимому, нет.

3) Изучение столкновений ионов с металлическими сетками полезно для усовершенствования конструкций времяпролетных масс-спектрометров, особенно для регистрирующих отрицательные ионы. Например, для выбора подходящего материала сеток или сечения проволоки, для которых вероятность столкновительной перезарядки минимальна.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] H. H. Brongersma and T. M. Buck, *Nuclear Instr. and Methods* **149**, 569 (1978).
- [2] E. V. Alonso, R. A. Baragiola, J. Ferrer, et al., *Phys. Rev. B* **22**, 80 (1980).
- [3] G. Lakits, F. Aumayr, M. Heim, and H. Winter, *Phys. Rev. A* **42**, 5780 (1990).
- [4] M. Maazouz, A. G. Borisov, V. A. Esaulov, et al. *Phys. Rev. B* **55**, 13869 (1997).
- [5] N. Lorente, J. Merino, F. Flores, and M. Yu. Gusev, *Nuclear Instr. Methods Phys. Res. B* **125**, 277 (1997).
- [6] J. Los and J. J. C. Geerlings, *Physics Reports* **190**, 133 (1990).
- [7] J. W. Gadzuk, *Surface Science* **6**, 133 (1967).
- [8] R. Brako and D. M. Newns, *Rep. Prog. Phys.* **52**, 655 (1989).
- [9] S. Kondo and K. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 650 (2003).
- [10] M. C. Torralba, P. G. Bolcatto, and E. C. Goldberg, *Phys. Rev. B* **68**, 075406 (2003).
- [11] M. S. Poretskiy, A. I. Chichinin, C. Maul, and K. -H. Gericke, *Rev. Sci. Instr.* **87**, 023107 (2016).
- [12] A. Kvaran, A. Logadottir, and H. Wang, *J. Chem. Phys.* **109**(14), 5856 (1998).

*По материалам международной конференции “Физика и химия горения” (International Conference Combustion Physics and Chemistry), Самара, 2018.*

Поступила в редакцию 19 сентября 2018 г.