

УВЕЛИЧЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПОВЕРХНОСТНО-ИОНИЗАЦИОННОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ АТОМНЫХ ПОТОКОВ С ПОМОЩЬЮ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЭМИТТЕРА ИОНОВ

Э. Я. Зандберг, Н. М. Насруллаев, Е. В. Рутьков, А. Я. Тонтегоде

Проанализированы результаты работ по изучению совместной адсорбции потоков молекул CsCl и атомов Z (K, Na, Li, Ba, Tm, Pt) на пассивной по отношению к каталитической диссоциации поверхности иридия, покрытой монослоем графита (Ir—C), с точки зрения возможности увеличения чувствительности поверхностно-ионизационного детектирования потоков атомов Z со значительными потенциалами ионизации. Найдено, что реакции замещения $Z+nCsCl \rightarrow ZCl_n+nCs$ (n — валентность атомов Z), дающие возможность детектировать вместо атомов Z атомы Cs, возможны лишь при условии хемосорбции атомов Z . Установлены нужные для достижения максимальной чувствительности детектирования температуры Ir—C и соотношения между величинами потоков атомов и молекул.

Детектирование атомных потоков производят чаще всего путем измерения ионного тока при ионизации потока каким-либо способом. Величина сечения ионизации принципиально ограничивает чувствительность детектирования (например, сечения ионизации электронами $\sim 10^{-3}$ — 10^{-4}). Вероятность поверхностной ионизации зависит от соотношения между потенциалом ионизации V атомов и работой выхода φ эмиттера ионов. При отсутствии сильных внешних электрических полей при отборе ионного тока, что имеет место в поверхностно-ионизационных детекторах, плотность тока

$$j = \frac{e\nu}{1 + B \exp\left[\frac{e(V - \varphi)}{kT}\right]}, \quad (1)$$

где ν — плотность потока атомов, B — слабо зависящий от температуры эмиттера T коэффициент, e — элементарный заряд, k — постоянная Больцмана [1].

При $e(\varphi - V) \gg kT$ (условие легкой ионизации)

$$j \approx e\nu, \quad (2)$$

т. е. практически каждый атом превращается в ион и достигается предельная чувствительность детектирования.

Поскольку максимальные φ металлов ≤ 6 эВ [2], а возможные $kT \approx 0.1$ — 0.2 эВ, то легкая ионизация на металлических эмиттерах возможна лишь атомов с $V < 6$ эВ. Можно увеличивать φ до ~ 7 эВ путем напуска кислорода [3], но это приводит к нестабильному режиму работы детектора.

В работах [4, 5] предложено для увеличения чувствительности детектирования атомов Z с большими V направлять на эмиттер одновременно с этим потоком поток молекул щелочно-галлоидных солей MX и детектировать путем поверхностной ионизации вместо атомов Z атомы M с гораздо меньшими V , выделяющиеся на эмиттере в реакциях замещения $Z+MX \rightarrow ZX+M_i$ (авторы назвали такой способ детектирования «химической поверхностной ионизацией»). Для его реализации требуется, чтобы молекулы не диссоциировали, адсорбируясь

на эмиттере, т. е. чтобы эмиттер был пассивен по отношению к диссоциации молекул.

Несмотря на важность увеличения чувствительности детектирования для многих задач, способ химической ионизации не был исследован и это сдерживало его применение. Очевидно, что выход реакций на поверхности эмиттера должен зависеть от свойств атомов Z и молекул MX , от рода эмиттера и его температуры, а также от соотношения между потоками атомов ν_Z и молекул ν_{MX} . Из молекул MX наиболее удобны галогениды Cs ($V_{Cs} \approx 3.89$ эВ), а из эмиттеров с пассивной поверхностью — прямонакальные проволоки и ленты из Ir, покрытые монослоем графита [$6-9$] с $\varphi \approx 4.5$ эВ.

При изучении совместной адсорбции молекул CsCl с атомами K, Na, Li, Ba, Tm и Pt на поверхности монослоя графита на Ir (Ir—C) в работах [$10-14$] мы получили сведения о ряде характеристик химической поверхностной ионизации. Атомы выбранного набора существенно различаются по величинам V (от $V_K = 4.34$ эВ до $V_{Pt} = 8.9$ эВ), а также по валентности n (от $n=1$ до 3).

В работах [$10-14$] использовали метод постоянных потоков частиц и исследовали кинетику реакций между атомами Z и молекулами CsCl при различных T , ν_Z и ν_{CsCl} с помощью экспериментального определения двух характеристик: 1) эффективности реакции [10]

$$\eta(T) = \frac{\nu_{CsCl} - \nu'_{CsCl}(T)}{\nu_{CsCl}} = \frac{\nu'_{Cs^+}(T)}{\nu_{CsCl}}, \quad (3)$$

где ν'_{CsCl} — обратный десорбирующийся с эмиттера поток молекул, не участвующий в реакции, а разность $\nu_{CsCl} - \nu'_{CsCl}(T)$ равна выделившемуся в реакции количеству атомов Cs, так как молекулы CsCl не испытывают упругого отражения от поверхности Ir—C [15]; эти атомы десорбируются в виде ионов Cs^+ путем поверхностной ионизации при температурах Ir—C, больших пороговых для легкой ионизации Cs на Ir—C; по (3) $0 \leq \eta \leq 1$; 2) коэффициента использования атомов Z в реакциях [11]

$$\kappa(T) = \frac{\nu'_{Cs^+}(T)}{\nu_Z}, \quad (4)$$

который прямо связывает количество образующихся ионов Cs^+ с потоком атомов ν_Z и, таким образом, фактически определяет чувствительность его детектирования путем химической ионизации; если валентность атомов Z равна n , то при предельном замещении $nCsCl + Z \rightarrow ZCl_n + nCs$, поэтому $0 \leq \kappa \leq n$.

Не повторяя описания экспериментов в работах [$10-14$], отметим, что главным объектом исследований в них были зависимости $\eta(T, \nu_Z, \nu_{CsCl})$, которые можно использовать для нахождения $\kappa(T, \nu_Z, \nu_{CsCl})$, так как по (3) и (4) $\eta(T)$ и $\kappa(T)$ связаны соотношением

$$\kappa(T) = \frac{\eta(T) \nu_{CsCl}}{\nu_Z}. \quad (5)$$

Совместное рассмотрение работ [$10-14$] приводит к следующим заключениям относительно химической поверхностной ионизации.

1. Путем химической ионизации можно детектировать лишь атомы тех элементов, которые хемосорбируются и обладают значительными временами жизни на поверхности. Поскольку молекулы CsCl физадсорбируются на Ir—C [16], то при физической адсорбции также и атомов Z вероятность встреч между ними и молекулами за время жизни на поверхности чрезвычайно мала и реакции практически не происходят; это имеет место уже в случае Pt ($V = 8.9$ эВ) [13]. Атомы с большими V физадсорбируются, потому что оказываются на поверхности незаряженными и могут связываться с адсорбентом только слабыми силами Ван дер Ваальса. Таким образом, круг элементов, которые можно детектировать путем химической поверхностной ионизации, ограничен.

2. Хемосорбирующиеся на пассивной поверхности атомы Z могут в некоторых случаях стать каталитически активными центрами для диссоциации поступающих на поверхность молекул MX . В этом случае адатомы Z не расходуются

в реакциях и могут приводить к диссоциации большого количества мигрирующих к ним молекул; при этом измерения ν_Z становятся невозможными. Однако этот случай легко экспериментально выявлять по величине κ , которая становится большой и значительно превышает $\kappa=n$. Отметим, что определение величин κ служит удобным способом определения типа реакций на поверхности (участия молекул в реакциях замещения или диссоциации у активных центров).

3. Если хемосорбирующиеся атомы Z обладают валентностью n , то при химической ионизации чувствительность детектирования дополнительно увеличивается в n раз при обеспечении условий предельного замещения $n\text{CsCl} + Z \rightarrow Z\text{Cl}_n + n\text{Cs}$.

4. При детектировании атомных потоков с помощью химической поверхностной ионизации величины потоков ν_Z и ν_{MX} должны быть такими, чтобы их адсорбция не приводила к изменениям φ , т. е. степень покрытия адсорбиру-

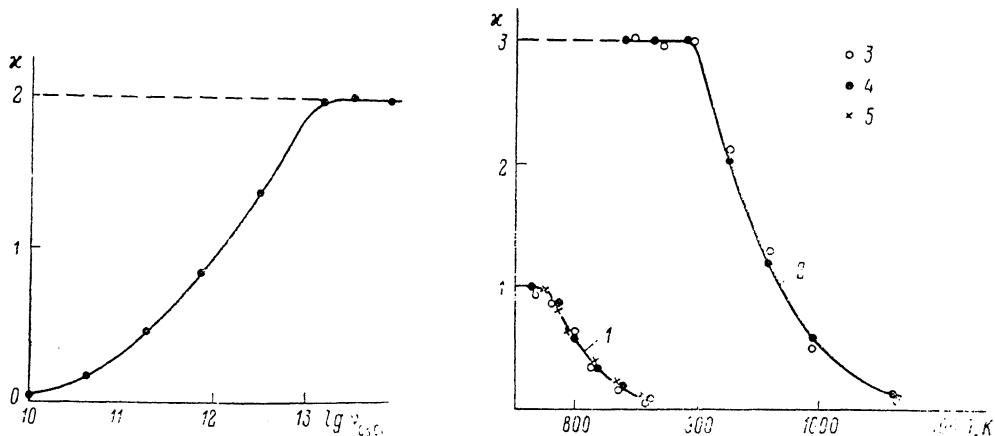


Рис. 1. Зависимость κ от величины потока молекул при совместной адсорбции атомов Ba и молекул CsCl на Ir—C при $T=900$ К.

$$\nu_{\text{Ba}} = 2.5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \text{ [11].}$$

Рис. 2. Зависимость κ от температуры Ir—C при совместной адсорбции молекул CsCl и атомов K (1) или Tm (2) при $\nu_{\text{CsCl}} > \nu_Z$ [12, 14].

$$\nu_{\text{CsCl}} = 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}; \nu_Z: 3 - 1.3 \cdot 10^{10}, 4 - 1.4 \cdot 10^{11}, 5 - 2.6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}; \nu_{\text{Tm}}: 3 - 2 \cdot 10^{10}, 4 - 3.3 \cdot 10^{11}.$$

щимися частицами должна быть малой. В этих условиях для получения $\kappa_{\text{max}}=n$ в случае многовалентных атомов реакции на поверхности должны быть многостадийными, а продукты промежуточных реакций хемосорбирующимися. Например, $\text{Ba} + \text{CsCl} \rightarrow \text{BaCl} + \text{Cs}$; $\text{BaCl} + \text{CsCl} \rightarrow \text{BaCl}_2 + \text{Cs}$ [11]. В случае многовалентных атомов Z на один атом расходуется n молекул CsCl, так что нужно, чтобы $\nu_{\text{CsCl}} = n \nu_Z$. Реально же для обеспечения полного использования атомов Z в реакциях требуется значительное превышение потока молекул над потоком атомов. Это иллюстрирует рис. 1 из [11], откуда видно, что поток молекул существенно превышает поток атомов не только при $\kappa=2$, но и при $\kappa=1$.

5. Температура эмиттера ионов из Ir—C принципиально должна удовлетворять условию $T_0 < T < T_p$, где T_0 — пороговая для ионизации атомов Cs на Ir—C [1], а T_p — температура разрушения графитового слоя на Ir. Для $\nu_{\text{CsCl}} = 10^{11} - 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ $T_0 \sim 700$ К, а $T_p \approx 1900$ К. Однако в этом интервале T величина κ резко зависит от T (рис. 2), причем максимальным величинам κ разных элементов отвечают разные области температур. Увеличение T сверх требуемых для достижения κ_{max} приводит к резкому уменьшению κ .

Насыщение на графиках зависимостей $\kappa(T)$ при $\kappa=1$ для K и при $\kappa=3$ для Tm указывает на достижение предельной чувствительности детектирования. То же имеет место в случае Na и Li ($\kappa=1$) и в случае Ba ($\kappa=2$). Уменьшение κ при дальнейшем увеличении T связано с уменьшением времен жизни τ на по-

верхности атомов и молекул по отношению к термической десорбции, а также с уменьшением длин их миграции, приводящим к уменьшению вероятности встреч между частицами. При обеспечении условия $\nu_{\text{CsCl}} > \nu_Z$ величины $\kappa(T)$ не зависят от ν_Z (рис. 2), что согласуется с развитыми в работах [10-12] представлениями о механизме взаимодействия между молекулами CsCl и атомами на пассивной поверхности.

Различия в температурных интервалах $\kappa(T)$ для атомов разных элементов связаны не только с разными для них $\tau(T)$, но и с различиями V , от величины которых зависит вероятность протекания реакции при уже состоявшейся встрече частиц [14].

В заключение отметим, что для тех элементов с $V > \varphi$, которые способны хемосорбироваться на твердых телах с пассивной по отношению к каталитической диссоциации молекул поверхностью, химическая ионизация является мощным способом увеличения чувствительности поверхностно-ионизационного детектирования атомных потоков. Это иллюстрирует пример с Tm ($V=6.18$ эВ). Так, при регистрации потоков тулия путем химической поверхностной ионизации плотность измеряемого тока $j=3e\nu_{\text{Tm}}$ при $T=850$ К (рис. 2), в то время как даже при $T=2000$ К для обычной поверхностной ионизации получаем по формуле (4): в случае Ir—C $j \approx 7 \cdot 10^{-5} e\nu_{\text{Tm}}$, для грани (110) вольфрама ($\varphi \approx 5.3$ эВ) $j \approx 10^{-2} e\nu_{\text{Tm}}$, а для грани (111) Ir — металлической поверхности с наиболее высокой $\varphi=5.8$ эВ $j \approx 0.1e\nu_{\text{Tm}}$.

Список литературы

- [1] Зандберг Э. Я., Ионов Н. И. Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969. 432 с.
- [2] Фоменко В. С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Киев: Наукова Думка, 1981. 338 с.
- [3] Зандберг Э. Я., Назаров Э. Г., Расулев У. Х. // ЖТФ. 1981. Т. 51. Вып. 6. С. 1242—1247.
- [4] Holmlid L. // J. Chem. Phys. 1974. Vol. 61. N 3. P. 1244—1245.
- [5] Holmlid L., Olsson J. O. // J. of Catalysis. 1981. Vol. 71. N 1. P. 9—20.
- [6] Зандберг Э. Я., Тонтегоде А. Я., Юсифов Ф. К. // ЖТФ. 1971. Т. 41. Вып. 11. С. 2420—2427.
- [7] Зандберг Э. Я., Тонтегоде А. Я., Юсифов Ф. К. // ЖТФ. 1972. Т. 42. Вып. 1. С. 171—175.
- [8] Тонтегоде А. Я. Автореф. докт. дис. Л., 1975. 29 с.
- [9] Рутьков Е. В., Тонтегоде А. Я. // Письма в ЖТФ. 1981. Т. 7. Вып. 18. С. 1122—1124.
- [10] Зандберг Э. Я., Насруллаев Н. М., Рутьков Е. В., Тонтегоде А. Я. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 5. С. 1170—1173.
- [11] Зандберг Э. Я., Насруллаев Н. М., Рутьков Е. В., Тонтегоде А. Я. // ДАН СССР. 1987. Т. 295. № 3. С. 633—636.
- [12] Зандберг Э. Я., Насруллаев Н. М., Рутьков Е. В., Тонтегоде А. Я. // Тез. докл. XX Всесоюз. конф. по эмиссионной электронике. Киев, 1987. Т. 1. С. 20.
- [13] Зандберг Э. Я., Насруллаев Н. М., Рутьков Е. В., Тонтегоде А. Я. // Поверхность. 1988. № 3. С. 33—40.
- [14] Насруллаев Н. М. Автореф. канд. дис. Л., 1988. 17 с.
- [15] Зандберг Э. Я., Тонтегоде А. Я. // ФТТ. 1970. Т. 12. Вып. 6. С. 1740—1744.
- [16] Насруллаев Н. М., Рутьков Е. В., Тонтегоде А. Я. // ЖТФ. 1987. Т. 57. Вып. 2. С. 353—356.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
13 февраля 1989 г.