

УДК 54-12

**ПРИМЕНЕНИЕ ВТОРИЧНОЙ ИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ АНАЛИЗА СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ**© 2010 **В.П. Иванов\****Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 30 октября 2009 г.*

В работе описаны фундаментальные и методологические аспекты применения метода вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) для изучения элементного и фазового состава и структуры поверхностных слоев высокодисперсных материалов.

**Ключевые слова:** высокодисперсные материалы, поверхность, вторичная ионная масс-спектрометрия, катализаторы.

**ВВЕДЕНИЕ**

Метод вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) широко применяется для анализа поверхностных слоев различных материалов [1–6]. Для анализа состава верхних монослоев материалов и адсорбированных на поверхности газов используется статический метод ВИМС. При послойном анализе на глубину десятков и сотен нанометров используется динамический ВИМС. Во многих случаях для высокодисперсных материалов, например катализаторов, необходимы данные о распределении элементов и фаз на глубине нескольких нанометров. Для этих целей мы применили "мягкий" динамический ВИМС, в котором плотность тока первичного ионного пучка  $1\text{--}10\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , а скорость травления большинства материалов составляет примерно  $1\ \text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Такая скорость позволяет за несколько десятков минут провести измерение масс-спектров вторичных ионов на глубину вплоть до 100 нм с многократной циклической регистрацией до 16 масс в каждом цикле. В данной статье излагаются фундаментальные и методологические аспекты и результаты исследований поверхности высокодисперсных материалов.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Исследования были выполнены на масс-спектрометре MS 7201, который оснащен разработанной в Институте катализа СО РАН автоматизированной системой управления и сбора данных. Комплекс программ управления обеспечивал обзорный анализ всего спектра масс в диапазоне  $1\text{--}250$  а.е.м. и измерение ионных токов 16 заданных масс в процессе бомбардировки с синхронной визуализацией формы пиков и временных диаграмм высоты пиков. Масс-спектрометр позволяет регистрировать только положительные ионы. По этой причине далее речь будет только о положительных ионах. Диаметр первичного ионного пучка, падающего под углом  $45^\circ$  к нормали поверхности держателя, был равен 2 мм, а площадь бомбардируемой поверхности —  $5\ \text{mm}^2$ .

Для устранения зарядки диэлектрических образцов нами была отработана методика нанесения частиц исследуемых аэрозолей путем легкого втирания в поверхность высокочистого индия (99,999 %), тонкую пленку которого наплавливали на держатели.

---

\* E-mail: vpivanov@catalysis.ru

Эксперименты проводили в динамически чистых условиях, т.е. поток падающих ионов был много больше потока ионов из газовой фазы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**1. Особенности исследования высокодисперсных материалов.** Достоинством "мягкого" динамического ВИМС является возможность измерять и профиль распределения, и спектры ВИЭ поверхностного слоя с разрешением порядка нанометра. Отметим, что в стационарном режиме ионной бомбардировки отношение количества распыленных атомов, а следовательно, и отношение ионных токов элементов, должно быть равно отношению их объемных концентраций. Это справедливо и при распылении многофазных материалов, если отдельные фазы не взаимодействуют под действием ионной бомбардировки. Таким образом, мы считаем, что стационарные значения ионных токов пропорциональны объемным концентрациям.

Так как диаметр первичного ионного пучка был существенно больше размеров частиц, получаемая информация относится к интегральному типу. Точное решение проблемы распределения элементов по глубине в этом случае проблематично. Основной круг решаемых нами задач требовал лишь качественного сравнения поверхности (1—2 верхних монослоя) и объема (несколько десятков или сотен ангстрем). Для таких задач достаточно приводить толщину распыленного слоя (глубина анализа) с точностью до коэффициента 2—3. Анализ же влияния рельефа поверхности на распыление твердых тел [ 7 ] показал правомерность упрощения теоретических моделей для шероховатых поверхностей, не рискуя при этом получить значительную ошибку.

Важным фактором является влияние адсорбированных углеводородов на эмиссию ионов в поверхностном слое. Найдено, что такое влияние может заметно проявляться лишь в начальные моменты травления. Причиной тому их коэффициент распыления, во много раз больший таковых для металлов и оксидов [ 8 ]. Поэтому для ионного тока элементов, входящих в состав адсорбированного слоя, характерен быстрый экспоненциальный спад [ 9 ].

**2. Состав и структура поверхностных слоев реальных катализаторов.** Самый простой и распространенный способ получения информации о химической структуре поверхностных слоев, а точнее об изменении таковой при приготовлении или при работе высокодисперсных катализаторов, получается на основе анализа результатов изменения ионных токов элементов по глубине [ 10—18 ]. Для лучшего понимания приведем пример изменения состава и структуры поверхностных слоев для алюмомагниймеднохромового катализатора, который представлял собой микрочастицы  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с нанесенными на них частицами CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [ 10 ]. В процессе ионного травления измеряли интенсивности ионов Al<sup>+</sup>(*m/z*: 27), Mg<sup>+</sup>(*m/z*: 24), Cr<sup>+</sup>(*m/z*: 52), Cu<sup>+</sup>(*m/z*: 63) и C<sup>+</sup>(*m/z*: 12). На рис. 1 приведены кривые изменения относительных концентраций этих ионов для исходного катализатора и катализатора после эксплуатации.

В результате эксплуатации катализаторов происходит: а) накопление углерода в поверхностном слое  $\cong 20 \text{ \AA}$  (медиана из кривой распределения углерода); б) значительное уменьшение концентрации хрома в поверхностном слое и в) уменьшение концентрации меди. Средняя скорость травления примерно равна 10  $\text{\AA}/\text{мин}$ , а толщина удаленного слоя составила  $\approx 50 \text{ \AA}$  для времени травления 300 с, что близко к среднему размеру частиц.

Следующий способ изучения состава поверхностных слоев вытекает из анализа изменения отношения ионных токов элементов. Действительно, отношение ионных токов элементов для невзаимодействующих фаз (механическая смесь) при справедливости механизма каскадного распыления и каскадной модели столкновений для образования заряда можно описать формулой

$$R = \frac{I_i}{I_j} \cong \frac{C_i U_j \sigma_i}{C_j U_i \sigma_j} \exp\{-(\Delta I - \Delta \phi) / \varepsilon\}, \quad (1)$$

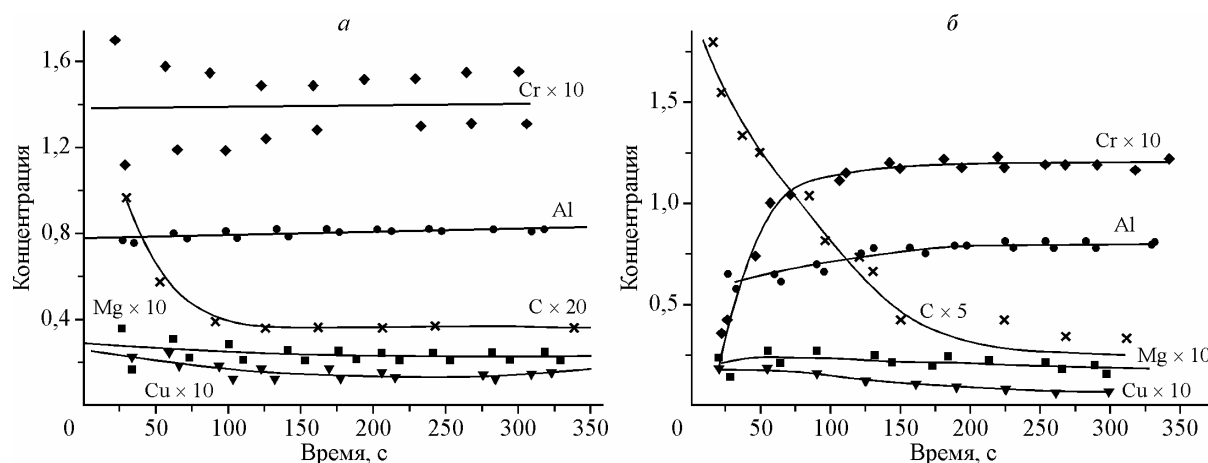


Рис. 1. Изменение относительной концентрации компонент в процессе ионного травления: *а* — исходного катализатора, *б* — катализатора после эксплуатации

где  $C_{ij}$  — поверхностная концентрация элементов;  $U_{ij}$  — энергия связи атома;  $\sigma_{ij}$  — сечение ядерного торможения;  $\Delta I$  — разность потенциалов ионизации элементов;  $\Delta\phi$  — разность работы выхода;  $\varepsilon$  — вероятная энергия вторичных ионов. Величина ее для большинства оксидов одинакова. Как видно из (1), изменение величины  $R$  для многоэлементных и многофазных материалов, например при температурной обработке, позволяет говорить о наличии химического взаимодействия элементов и фаз, так как это повлечет за собой изменение работы выхода и энергии связи.

В качестве примера в табл. 1 приведены результаты исследований образцов, приготовленных из соответствующих механических смесей, и этих же образцов после температурной обработки [10]. Результаты представлены в виде отношений токов вторичных положительных ионов. Из таблицы видно, что отношения интенсивностей ионов  $\text{Si}^+/\text{Al}^+$  в отожженном алюмокремниевом образце и механической смеси различаются примерно в 5 раз. За пределами точности ( $\pm 20\%$ ) различаются и значения  $\text{O}/\text{Al}$ . Такое различие обусловлено химическим взаимодействием в алюмокремниевом носителе. Для алюмоциркониевых носителей и соответствующих механических смесей также имеются различия, но на пределе точности. По-видимому, с меньшей степенью надежности можно также говорить о взаимодействии  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при высокотемпературной обработке.

Исследование состава катализаторов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-0,5x}$  ( $x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$  и  $1$ ) показало, что не наблюдается аддитивного изменения отношений ионных токов ( $^{40}\text{Ca}/^{56}\text{Fe}$  и  $^{139}\text{La}/^{56}\text{Fe}$ ) в зависимости от отношения концентраций элементов  $\text{La}/\text{Fe}$  и  $\text{Ca}/\text{Fe}$  для всех образцов как для поверхности, так и для объема (рис. 2) [11]. Полученные данные позволяют утверждать, что в данном ряду перовскитов для составов с  $x < 0,5$  не образуется непрерывный ряд гомогенных твердых растворов. Системы двухфазны и состоят из хорошо окристаллизованного центра частицы со структурой перовскита и феррита кальция в виде наночастиц, расположенного на поверхности феррита лантана [11].

Применение эмиссии молекулярных ионов для структурно-фазового анализа поверхност-

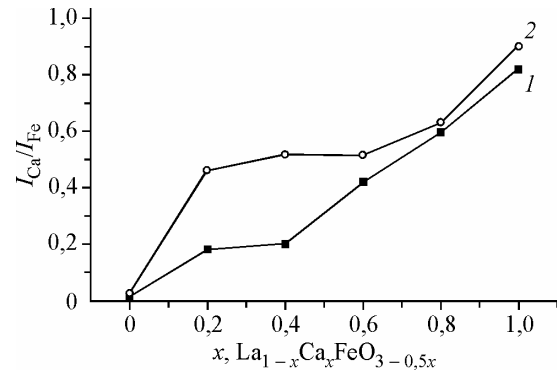
Т а б л и ц а 1

Отношение ионных токов элементов  $\text{O}/\text{Al}$ ,  $\text{Si}/\text{Al}$  и  $\text{SiO}^+/\text{Si}^+$  для смеси  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$

Образец	$\text{O}/\text{Al} \times 10^4$	$\text{Si}/\text{Al}$	$\text{SiO}/\text{Si} \times 10^2$
$\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ , механ. смесь	8,2	<b>0,17</b>	1,8
$\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ , темпер. обр-ка	5,3	<b>0,03</b>	2,1

ных слоев материалов очевидно, так как их эмиссия из большинства многофазных материалов имеет фрагментарный характер, т.е. путем прямого выбивания фрагментов решетки (оксиды, галиды и т.д.) [19]. Эмиссия молекулярных ионов может проходить через взаимодействие атомов,

Рис. 2. Соотношение ионных токов Ca ( $m/z = 40$ ) и Fe ( $m/z = 56$ ) в образцах  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-0,5x}$  в зависимости от  $x$  при времени бомбардировки 1000 с (кривая 1) и 66 с (кривая 2)



что характерно для слабой металлической и ковалентной связей. Тем не менее эмиссия молекулярных ионов осуществляется за счет взаимодействия преимущественно соседних атомов, но не обязательно, расстояние между атомами может быть  $< 7$  нм [4].

При фрагментарном механизме образования отношение ионных токов молекулы может быть описано формулой

$$R = \frac{I(\text{MO}^+)}{I(\text{M}^+)} = \frac{C(\text{MO})U_{\text{M}} \text{const}}{C(\text{M})U_{\text{MO}} N} \exp\left[\frac{D(\text{M}^+ - \text{O})}{\varepsilon}\right]. \quad (2)$$

Поскольку экспериментальные данные показывают, что отношение ионных токов  $\text{MO}^+/\text{M}^+$  действительно пропорционально экспоненте с показателем  $D(\text{M}^+ - \text{O})$  [20, 21], то, как видно из (2), подгоночный параметр  $\varepsilon$  должен быть одинаковым и для молекулы, и для атома металла, т.е. наиболее вероятные энергии атомов и молекул должны быть одинаковыми. Более того, из (2) видно, что имеет место очень слабая зависимость  $R$  от предэкспоненциального члена. Так как в кристаллах имеется несколько связей  $\text{M}-\text{O}$ , по-видимому, самое существенное влияние на величину ионного тока  $\text{MO}^+$  оказывает более сильная связь.

Исследование поверхностных слоев  $\text{LaFeO}_3$  методом ВИМС (в комплексе с другими физическими методами [12]) выполнено для того, чтобы изучить влияние реальной структуры  $\text{LaFeO}_3$ , приготовленного методом механохимической активации твердых реагентов, на элементный и фазовый состав поверхности и выяснить роль последних.

Найдено, что подрешетка  $\text{Fe}-\text{O}$  характеризуется ростом отношения ионных токов  $\text{FeO}^+/\text{Fe}^+$  с увеличением температуры обработки (рис. 3). Этот эффект заметнее протекает в объеме. Для поверхностных слоев ( $> 30-50 \text{ \AA}$ ) это отношение падает с ростом температуры отжига образца от  $\approx 0,20$  до  $0,10$ , доказывая таким образом, что в поверхностном слое низкотемпературных образцов образуется более слабая связь  $\text{Fe}-\text{O}$ . Действительно, значения энергии связи  $\text{Fe}-\text{O}$  в объеме должны быть выше для высокотемпературных образцов, так как для них в стационарных условиях величина отношения пиков  $\text{FeO}^+/\text{Fe}^+ = 0,3 \pm 0,05$ , что заметно больше, чем для низкотемпературных образцов ( $\approx 0,12$ ). Кроме того, эта же энергия связи определяет эмиссию молекулярных ионов  $\text{FeO}^+$ : чем сильнее связь  $\text{Fe}-\text{O}$ , тем больше должно быть отношение ионных токов  $\text{FeO}^+/\text{Fe}^+$ .

В качестве примера влияния температуры отжига на дефектность структуры исходных и активированных в реакционной смеси соединений приведем  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ . Соединения  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  получали механической активацией  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\alpha\text{-FeOOH}$  [13]. После активации образцы прокаливали при  $400-1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Каталитическую активность в реакции окисления оксида углерода в избытке кислорода определяли при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  в реак-

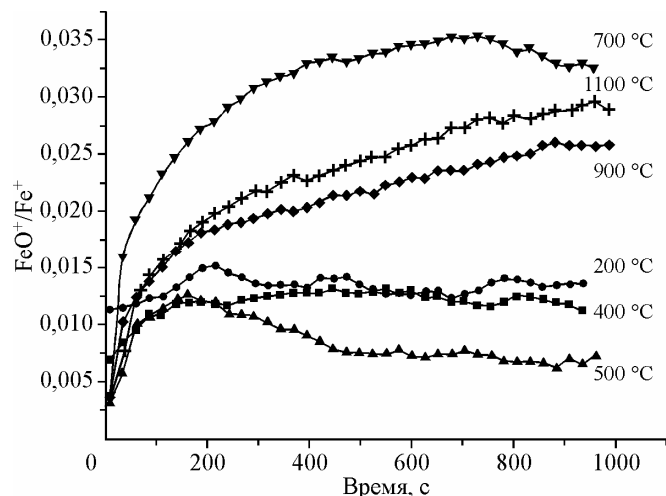


Рис. 3. Зависимость отношения ионных токов  $\text{FeO}^+/\text{Fe}^+$  от времени бомбардировки

Отношения токов  $\text{Ca}_2^+/\text{Ca}^+$  ( $m/z$ : 80/40) и  $\text{Fe}_2^+/\text{Fe}^+$  ( $m/z$ : 112/56) при различных температурных обработках  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

$T$ отжига, °С	Исходный			Активированный		
	600	800	1100	600	800	1000
$\text{Ca}_2/\text{Ca}$ : 80/40	1,2/1,8	1,5/2,2	1,8/3,4	1,0/1,3	1,8/1,8	1,9/2,1
$\text{Fe}_2/\text{Fe}$ : 112/56	11/26	27/36	39/119	17/9	1,1/18	19/17

торе проточно-циркуляционного типа [14]. Исследование каталитической активности образцов в зависимости от температуры прокаливания позволило установить, что УКА образцов не является постоянной величиной и заметно выше после прокаливания  $\geq 1000$  °С.

В табл. 2 приведены значения отношений токов ( $\times 10^3$ ) для:  $\text{Ca}_2/\text{Ca}$  ( $m/z$ : 80/40) и  $\text{Fe}_2/\text{Fe}$  ( $\text{Ca}_2\text{O}_2/\text{CaO}$ ) ( $m/z$ : 112/56).

Повышение температуры обработки исходных катализаторов приводит к отжигу дефектов решетки (росту кристаллитов), т.е. образованию более упорядоченной структуры, поскольку с ростом температуры обработки наблюдается увеличение эмиссии молекулярных ионов — 80/40 и 112/56. По этой же причине можно полагать, что поверхностные слои всех образцов более дефектны, чем объемные.

Взаимодействие активный компонент—носитель проявляется в спектрах ВИМС кобальтовых катализаторов, нанесенных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ , через эмиссию иона с  $m/z = 86$  [10]. Эта масса может быть идентифицирована как ион  $\text{CoAl}^+$ . В ряду катализаторов при одном и том же содержании Co величина сигнала  $\text{CoAl}^+/\text{Al}^+$  изменяется следующим образом:

$$\text{Co}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{Co}/\text{ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3 < \text{Co}/\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3 < \text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$$

$$2 \cdot 10^{-3} \qquad 4 \cdot 10^{-3} \qquad 5 \cdot 10^{-3} \qquad 10 \cdot 10^{-3}$$

Увеличение отношения ионных токов  $\text{CoAl}^+/\text{Al}^+$  позволяет полагать, что имеет место усиление связи между активной фазой (Co) и подложкой.

**3. Поверхностный состав атмосферных аэрозолей.** Выполненные нами исследования элементного состава атмосферных аэрозолей (АА) с распределением по глубине показали, что основным источником их образования является эрозия алюмосиликатных почв с примесями железа, титана, щелочных и щелочно-земельных металлов. Для АА Новосибирской области возможно наличие  $\text{TiO}_2$  в виде отдельной фазы. Поверхностные слои (несколько монослоев) всех аэрозолей покрыты адсорбированными углеводородами, азотсодержащими соединениями и другими более сложными соединениями. Количество адсорбированных веществ на поверхности аэрозолей промышленных регионов может быть значительно больше, чем на поверхности аэрозолей чистых фоновых районов [22—25]. От среднеземного состава состав АА отличается

Элементный состав атмосферных аэрозолей (отн. %), образцов почв пос. Ключи и среднеземного состава (Кларк)

№	Элемент	Размер частиц, мкм		Кларк	Почва пос. Ключи	№	Элемент	Размер частиц, мкм		Кларк	Почва пос. Ключи
		1—3	6—9					1—3	6—9		
1	Na	23	2,6	6,4	3,4	7	Ti	0,9	1,4	0,5	0,7
2	Mg	4,1	3,2	6,0	1,9	8	Fe	3,3	4,2	4,6	3,4
3	Al	8,7	11,6	17,0	7,5	9	V	0,02	0,03	0,016	
4	Si	39,7	51,8	56,6	78,9	10	Cr	0,05	0,07	0,022	
5	K	4,6	3,7	3,7	1,4	11	Co	0,16	0,18	0,038	
6	Ca	14,2	19,9	5,1	2,1	12	Cu	0,30	0,48	0,063	

повышенным содержанием Na, K, Ca и Ti. Обнаружена зависимость состава поверхностных слоев атмосферных аэрозолей от размера частиц. В табл. 3 приведены данные количественного анализа для образцов АА с размером частиц 1—3 и 6—9 мкм (пос. Ключи весной 1993 г.).

### ВЫВОДЫ

На основе изложенных результатов исследования катализаторов и АА можно констатировать, что метод ВИМС отличается от других методов высокой чувствительностью к структуре и химической природе поверхностных соединений материалов. Спектры ВИЭ и профили концентраций отдельных элементов и молекулярных ионов позволяют провести элементный и структурный анализ поверхностных слоев (1—2 монослоя) высокодисперсных материалов, обнаружить наличие взаимодействия различных компонент в поверхностных слоях. Измерение же температурных или концентрационных зависимостей для отношения токов молекулярных ионов и элементов делает метод незаменимым для изучения различных технологических процессов применения высокодисперсных материалов.

Критическая оценка использования метода ВИМС показывает, что он дает пока, за исключением количественного элементного анализа, качественную информацию.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черепин В.Т., Васильев М.А. Вторичная ионно-ионная эмиссия металлов и сплавов. – Киев: Наукова думка, 1975.
2. Вернер Г. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел. – М.: Мир, 1981.
3. Нефедов В.И., Черепин В.Т. Физические методы исследования поверхности твердых тел. – М.: Наука, 1983.
4. Benninghoven A., Rüdenauer F.G., Werner H.W. Secondary Ion Mass Spectrometry, Basic Concepts, Instrument. Aspects, Applications. – N. Y.: Wiley, 1987.
5. Grams J. New trends and potentialities of TOF—SIMS in surface studies. – N. Y.: New Science publisher, 2007.
6. McPhail D.S., Chater R.J., Li L.B. // *Microchim. Acta.* – 2008. – **161**, N 3-4. – P. 387.
7. Ложкин В.Л., Сотников В.М., Шкарбан И.И. // *Поверхность.* – 1994. – № 4. – С. 48.
8. Мак-Хью И.А. Методы анализа поверхностей / Под ред. А. Зандерны. – М.: Мир, 1979.
9. Taglauer E., Heiland W., Onsgaard J. // *Nucl. Instr. Meth.* – 1980. – **168**. – P. 571.
10. Иванов В.П. Дисс. ... д.х.н. – Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2001.
11. Исупова Л.А., Яковлева И.С., Цыбуля С.В. и др. // *Кинетика и катализ.* – 2000. – **41**. – С. 314.
12. Sadykov V.A., Kuznetsova T.G., Veniaminov S.A. et al. // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2002. – **76**, N 1. – P. 83.
13. Исупова Л.А., Цыбуля С.В., Крюкова Г.Н. и др. // *Кинетика и катализ.* – 2002. – **43**, № 1. – С. 132.
14. Исупова Л.А., Цыбуля С.В., Крюкова Г.Н. и др. // *Кинетика и катализ.* – 2002. – **43**, № 1. – С. 140.
15. Sadykov V.A., Frolova Yu.V. et al. // *Kinet. Catal. Lett.* – 2005. – **85**, N 2. – P. 367.
16. Borchert H., Frolova Yu.V., Kaichev V.V. et al. // *J. Chem. Phys. B.* – 2005. – **109**, N 12. – P. 5728.
17. Sadykov V.A., Kriventsov V.V., Moroz E.M. et al. // *Solid State Phen.* – 2007. – **128**. – P. 81.
18. Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А., Иванов В.П. и др. // *Кинетика и катализ.* – 2009. – **50**, № 5. – С. 1.
19. Morgan A.E., Werner H.W. // *J. Chem. Phys.* – 1978. – **68**. – P. 3990.
20. Morgan A.E., Werner H.W. // *Microchem Acta.* – 1978. – **11**. – P. 31.
21. Wittmaack K. // *Surface Sci.* – 1979. – **89**. – P. 668.
22. Ivanov V.P., Trukhan S.N., Kochubey D.I. et al. // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1998. – **64**. – P. 97.
23. Ivanov V.P., Trukhan S.N., Kochubey D.I. et al. // *Chem. Sustain. Develop.* – 2002. – **10**. – P. 561. <http://www.sibran.ru/English/csde.htm>
24. Ivanov V.P., Trukhan S.N., Kochubey D.I. et al. // *Chem. Sustain. Develop.* – 2004. – **12**. – P. 165. <http://www.sibran.ru/English/csde.htm>
25. Ivanov V.P., Trukhan S.N., Kochubey D.I. et al. // *Chem. Sustain. Develop.* – 2005. – **13**. – P. 51. <http://www.sibran.ru/English/csde.htm>
26. Ivanov V.P., Trukhan S.N., Kochubey D.I. et al. // *Chem. Sustain. Develop.* – 2006. – **14**. – P. 426. <http://www.sibran.ru/English/csde.htm>