

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

ОКСЕНЮК Іван Іванович

УДК 537.534.8;

**ВТОРИННА ІОННА МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ ВЗАЄМОДІЇ ВОДНЮ З
ПОВЕРХНЕЮ ГІДРИДОУТВОРЮЮЧИХ СПЛАВІВ**

01.04.20 — фізика пучків заряджених частинок

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2025

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у проблемній науково-дослідній лабораторії іонних процесів імені Я. М. Фогеля навчально-наукового інституту «Фізико-технічний факультет» Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник,
Бобков Валентин Васильович
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,
завідувач проблемної науково-дослідної лабораторії іонних процесів імені Я. М. Фогеля.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор,
Пономарьов Олександр Георгійович
Інститут прикладної фізики НАН України,
завідувач відділу фізики пучків заряджених частинок.

член-кореспондент НАН України, доктор технічних наук,
старший науковий співробітник,
Литвиненко Володимир Вікторович
Інститут електрофізики і радіаційних технологій НАН
України, директор.

Захист відбудеться «___» _____ 2025 р. о _____ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.845.01 в Національному науковому центрі «Харківський фізико-технічний інститут», за адресою: 61108, м. Харків, вул. Академічна, 1.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут» за адресою: 61108, м. Харків, вул. Академічна, 1.

Автореферат розісланий «___» _____ 2025 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.845.01



О.В. Мануйленко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 густину 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 (TDS\TPD). Для моделювання процесів, апроксимації вимірних експериментальних даних та при їх обробці застосовувались 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 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, дозволяють 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 квартилем Q3-Q4 за Scimago Journal & Country Rank, 2 статті [6,7] у періодичних наукових виданнях інших держав із квартилем 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** обґрунтовано актуальність вибраної теми, наведено дані про зв'язок дисертаційної роботи з науковими темами ХНУ імені В.Н. Каразіна, сформульовані мета та завдання дослідження, об'єкт і предмет дослідження, методи дослідження, викладено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів. Наведено дані про можливі практичні застосування результатів роботи, публікації, апробацію роботи та особистий внесок автора.

У **першому розділі** розглянуто наявні літературні дані щодо ВІЕ, ВІМС та досліджень гідридоутворюючих матеріалів. Розглянуто ВІЕ: її характеристики, моделі процесів емісії та формування вторинних іонів. Розглянуто метод ВІМС, увагу приділено роботам щодо його застосування для досліджень взаємодії водню з металами та сплавами. Розглянуто основи накопичення водню у формі металогідридів та проблему впливу кисню на взаємодію водню зі сплавом LaNi_5 . На підставі аналізу літературних даних обґрунтовано напрям досліджень та сформульовано основні завдання досліджень згідно з метою роботи.

У **другому розділі** надано опис експериментального обладнання, методики експериментів, підготовки зразків. Усі дослідження емісії ВІ проводилися на вторинно іонному мас-спектрометрі який додатково обладнано газовим мас-спектрометром (МХ-7304) та системою напуску декількох газів. Тиск залишкових газів у камері зразка становив $\sim 1\text{--}2 \times 10^{-9}$ Торр. Ефективна густина струму ІІ аргону на поверхні зразка складала до 20 мА/см^2 , а енергія ІІ – 12 або 20 кеВ. Система аналізу ВІ включає магнітний секторний мас аналізатор (МІ-1201) та секторний енергофільтр. Роздільна здатність мас-аналізу ВІ $m/\Delta m$ становила ~ 500 на піввисоті піку, ширина смуги пропускання енергофільтра ВІ ~ 10 эВ, а центр смуги налаштовувався на початкову

енергію ВІ 3–4 еВ. Мас-спектрометр ВІ було модернізовано: розроблено нові іонно-оптичні пристрої, АЦП-систему вимірювання та керування, програмне забезпечення. Досліджувалися зразки сплавів TiFe , $\text{Zr}_{37.7}\text{Ti}_{4.7}\text{Mn}_{20.2}\text{Fe}_{37.4}$, $\text{Zr}(\text{V}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2$, Zr_2Fe , $\text{Zr}_{65}\text{V}_{30}\text{Ti}_5$, LaNi_5 і також металів Zr , Ni , Ta . Їх поверхня очищувалася механічно, розчинниками, та бомбардуванням H^+ . Перед дослідженнями зразки відпалювалися при температурах 900–1200 К у вакуумі *in situ*. Наприкінці розділу наведено методику розрахунків та інші дані щодо похибок вимірювань.

У **третьому розділі** наведено результати досліджень впливу парціального тиску водню ($p\{\text{H}_2\}$), температури зразків (T), густини струму пучка H^+ (j_p) на спектри та інтенсивності емісії ВІ ($I_{\text{ВІ}}$) в умовах стаціонарної динамічної рівноваги. Приклади залежностей $I_{\text{ВІ}}$ від $p\{\text{H}_2\}$ показано на Рис. 1.

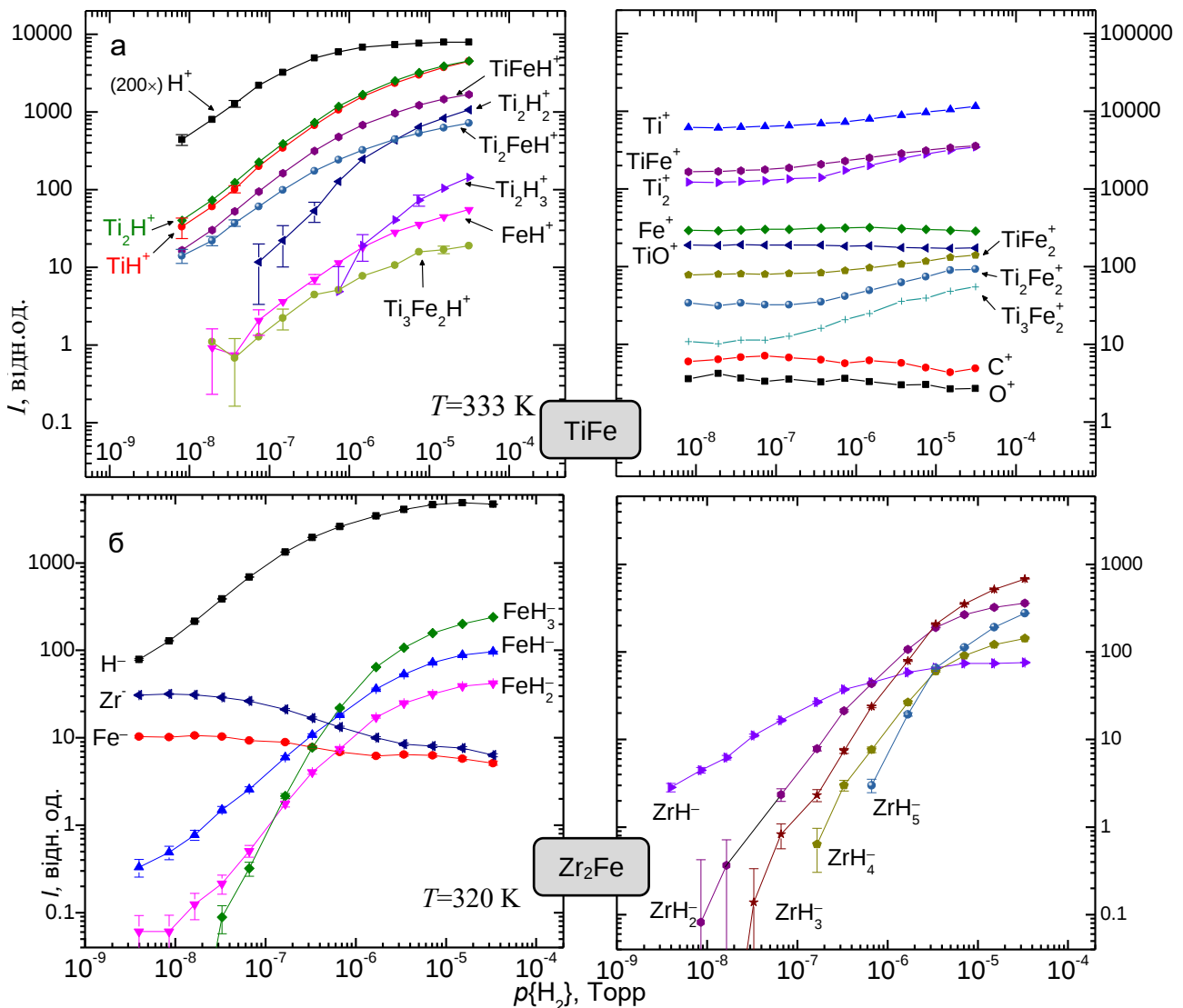


Рис. 1 Залежності $I_{\text{ВІ}}$, розпилені з поверхні зразків сплавів TiFe (а), та Zr_2Fe (б) від $p\{\text{H}_2\}$. На цьому та інших рисунках величини $I_{\text{ВІ}}$ для деяких ВІ помножено на коефіцієнт масштабування (позначений у дужках) для кращої візуалізації.

Основним ефектом збільшення $p\{\text{H}_2\}$ є збільшення інтенсивностей емісії водневмісних ВІ ($I_{\text{ВВІ}}$) у результаті хемосорбції водню на поверхні. Зростаючі залежності з тенденцією до насичення притаманні практично усім водневмісним ВІ (ВВІ). При наблизенні концентрації водню на поверхні (c_{H}) до насичення (c_{Hmax}) у спектрах ВІ присутні ВВІ

узагальненого складу $X_n Y_m H_k^\pm$, де X, Y (або Me) це метали-компоненти досліджуваного сплаву. Характеристики складу ВВІ та їх виходів розглядаються детально у кінці розділу. Однакові ВВІ $Me_n H_k^\pm$ спостерігалися у спектрах різних зразків з компонентом Me . Можливі значення k значно більші для негативних ВВІ ніж для позитивних. Загалом результати свідчать, що стабільність, зарядовий стан та внутрішні зв'язки ВВІ є вирішальними для складу спектрів ВВІ. Водночас, наявність невеликих відмінностей у залежностях $I_{ВВІ}$ від c_H при емісії із різних зразків свідчить, що для певного металу Me співвідношення виходів ВВІ $Me_n H_k^\pm$ з різним k також можуть бути чутливими до характеристик структури/зв'язків/оточення комплексів атомів водню з атомами Me у складі поверхні.

Результати досліджень впливу T зразків при підвищеному $p\{H_2\}$ (приклади на Рис. 2)

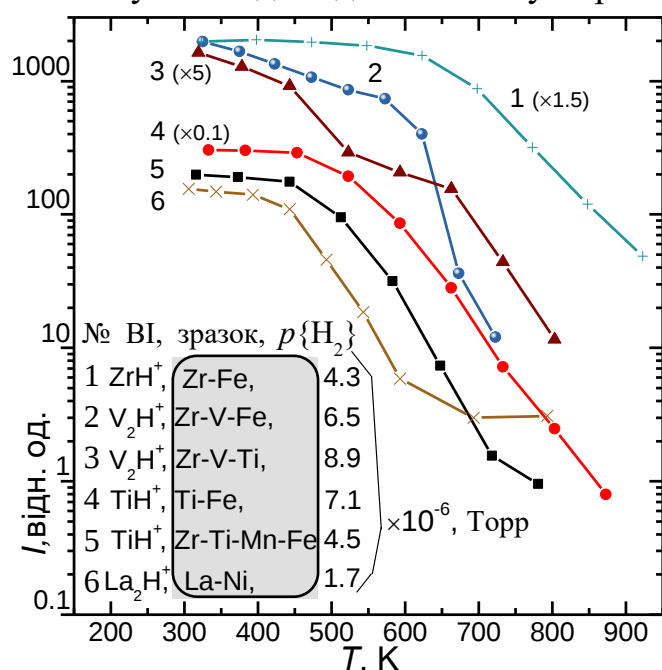


Рис. 2 Залежності $I_{ВВІ}$ від температури для різних зразків.

$p\{H_2\}$, T , j_p . Аналогічний результат, окрім $TiFe$, було отримано також для зразків $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$, Zr_2Fe , $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$ та нікелю. Тоді як для $LaNi_5$ та $Zr_{65}V_{30}Ti_5$ було виявлено групи ВВІ, $I_{ВВІ}$ яких корелюють в межах груп, однак температура по різному впливає на $I_{ВВІ}$ з різних груп. Виявлені групи ВВІ відповідають ділянкам поверхні різних металевих фаз, присутніх у складі цих зразків.

Із діаграм кореляцій випливає, що залежності $I_{ВВІ}$ від c_H відрізняються для різних типів ВВІ. Існує тенденція до збільшення ступеню цих залежностей (нахилу кривих у логарифмічному масштабі) зі збільшенням кількості атомів водню у складі ВВІ. Має місце подібність залежностей (нахилу) між виходами ВВІ з одним атомом водню у складі при $c_H \ll c_{Hmax}$, проте при наближенні c_H до c_{Hmax} виявляються відхилення між залежностями виходів таких ВВІ. Ці результати свідчать, що у загальному випадку виходи ВВІ нелінійно залежать від c_H , а лінійна залежність притаманна тільки ВВІ з одним атомом водню у складі і лише при $c_H \ll c_{Hmax}$. Для $TiFe$, аналіз даних на Рис. 3а показав, що залежності $I_{ВВІ}$ від $I_{ВІ}\{H\}$ можна апроксимувати сумою степеневих функцій:

показали, що для всіх ВВІ загалом характерним є зниження $I_{ВВІ}$ зі збільшенням T , однак характеристики цього зниження різняться між зразками та типами ВВІ. Для детального аналізу для кожного зразка було побудовано діаграми кореляції (приклад на Рис. 3) між $I_{ВІ}$ різних ВВІ, у яких використано величини $I_{ВІ}$ виміряні при низці різних $p\{H_2\}$ та T . На них виміряні величини $I_{ВВІ}$ кожного типу ВВІ накладаються на одну характерну для типу ВВІ криву, незалежно від T зразка та $p\{H_2\}$. З урахуванням ще й результатів аналізу вимірювань при різних j_p , можна зазначити, що у досліджених умовах, виходи ВВІ залежать лише від c_H , яка вже залежить від $p\{H_2\}$, T , j_p . Отже при постійній c_H виходи ВВІ не залежать від

$$I\{X\} = \sum_{n=k}^5 c_n h^n, \quad (1)$$

де $h=I_{\text{BI}}\{\text{H}^-\}$, а значення констант c_n є індивідуальними для кожного типу $\{X\}$ ВВІ. У рамках похибок, $I_{\text{ВВІ}}$ апроксимуються функціями (1), у яких перший ненульовий член має ступінь $n=k$ де k – кількість атомів водню у складі відповідного типу ВВІ, та всі коефіцієнти c_n є невід'ємними ($c_n \geq 0$). Ступеневі залежності ($n=k$) виходів від c_n для ВІ із k -атомами водню у складі відображають випадкове розподілення атомів водню по хемосорбційних місцях на поверхні при $c_{\text{H}} \ll c_{\text{Hmax}}$.

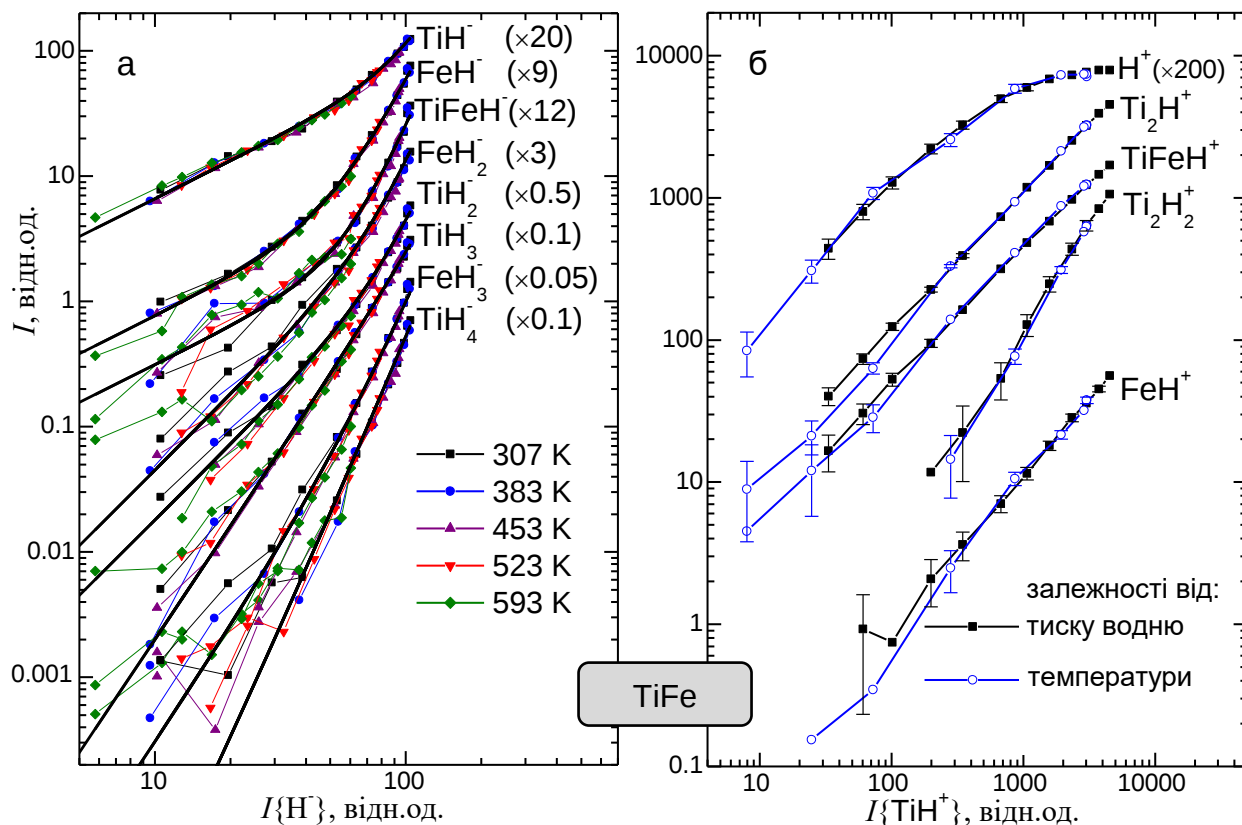


Рис.3 Кореляції $I_{\text{ВВІ}}$ при різних тисках водню та температурах: а - для негативних ВВІ, б - для позитивних ВВІ (зразок: TiFe).

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

У **четвертому розділі** розглянуто процеси взаємодії водню зі сплавами, розроблена аналітична модель, яка враховує одночасну дію процесів, які впливають на c_{H} в умовах ВІМС досліджень, наведено аналіз результатів експериментів з дослідження деталей процесів взаємодії водню зі зразками. Основою розробленої моделі є рівняння, що описує зміни концентрації водню на поверхні з часом під дією низки процесів:

$$\frac{d\theta}{dt} = 2aF(1-\theta)^2 - 2b\theta^2 - D\theta - s_1 j_p \theta - 2s_2 j_p \theta^2 + s_0 j_p \theta_0, \quad (2)$$

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

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

де $\theta = c_H/c_{H\max}$ – величина відносного покриття поверхні хемосорбованими атомами водню, визначеного як відношення величини поверхневої концентрації водню c_H до деякої максимально можливої її величини $c_{H\max}$. a – імовірність прилипання. F – потік молекул водню на величину площі ділянки поверхні, яку займає один хемосорбований атом водню, де p – парціальний тиск водню у камері зі зразком, n_{at} – густина розташувань хемосорбованих атомів водню, m_{H_2} – маса молекули водню, T_{H_2} – температура водню у газовій фазі в камері зразка. b – швидкість температурно-стимульованої асоціативної десорбції, де $b_0/2$ – предекспоненційний множник, E_a – енергія активації десорбції, T – температура зразка. D – частота поглинання атомів водню (абсорбції) з поверхні у об'єм, може розглядатися як температурно-стимульований процес аналогічно до b . Доданок $s_1 j_p \theta$ визначає швидкість фізичного розпилення адсорбованих атомів, $2s_2 j_p \theta^2$ – швидкість іонно стимульованої асоціативної десорбції, де j_p – густина струму ПІ, s_1 та s_2 відповідні коефіцієнти цих процесів. Доданок $s_0 j_p \theta_0$ відповідає за присутність водню на поверхні через потрапляння на поверхню невеликої кількості залишкового водню з об'єму зразка унаслідок розпилення зразка. θ_0 – еквівалентна величина покриття, що припадає на один атомний шар у об'ємі зразка коли $s_0 j_p$ частота розпилення одного шару атомів зразка. В умовах динамічної рівноваги $d\theta/dt=0$. Розглядаючи усі константи швидкостей процесів як незалежні від часу і покриття, можна отримати стаціонарний розв'язок для рівноважної величини покриття в залежності від величин, що входять до (2):

$$\theta = \frac{D + 4aF + s_1 j_p - \sqrt{(D + 4aF + s_1 j_p)^2 + 8(b - aF + s_2 j_p)(2aF + s_0 j_p \theta_0)}}{4(-b + aF - s_2 j_p)} \quad (3)$$

За умов відсутності процесів абсорбції ($D=0$) та десорбції ($b=0$), вираз (3) можна переписати у наступній формі:

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

де густина струму ПІ та парціальний тиск водню присутні тільки у формі відношення F/j_p . Це пояснює збіг подвійно-нормованих залежностей від тиску водню вимірюваних при різних j_p , розглянутих у попередньому розділі. Вираз (3) дозволяє моделювати експерименти проведені в умовах стаціонарної динамічної рівноваги з дослідження впливу тиску водню чи температури та моделювати вплив різних процесів та параметрів, що допомагає у інтерпретації результатів. Окрім того, вирази можуть застосовуватися для апроксимації експериментальних результатів та знаходження величин параметрів, що характеризують процеси, які відбуваються під час експериментів. На Рис. 4 наведено приклади апроксимацій залежностей I_{BVI} та покриття від тиску та температури. З апроксимацій визначено величини параметрів процесів адсорбції, розпилення, десорбції.

Для дослідження процесів взаємодії водню зі зразками були проведені вимірювання динаміки змін I_{BVI} при експозиції у водні при різних $p\{H_2\}$ або T , а також під час розпилення та десорбції водню. Результати експериментів з адсорбції водню при

різних $p\{H_2\}$ та послідуного розпилення показали, що для сплавів TiFe, LaNi₅, Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe₃₇ зі збільшенням тиску відбувається насичення воднем поверхневого шару, обмеженого кількома атомними шарами. Для сплавів Zr₂Fe, Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})₂, Zr₆₅V₃₀Ti₅ глибина поверхневого шару, що насичується воднем, зростає пропорційно $p\{H_2\}$. Результати дослідження впливу T (Рис. 5) показали, що для сплавів TiFe, LaNi₅ T впливає на процеси, які передують встановленню рівноважної c_H та на розподілення водню між поверхнею та приповерхневим шаром. Це вказує на наявність міграції атомів водню між поверхнею та певною обмеженою кількістю його підповерхневих зв'язаних станів. Міграція характеризується наявністю активаційного бар'єра.

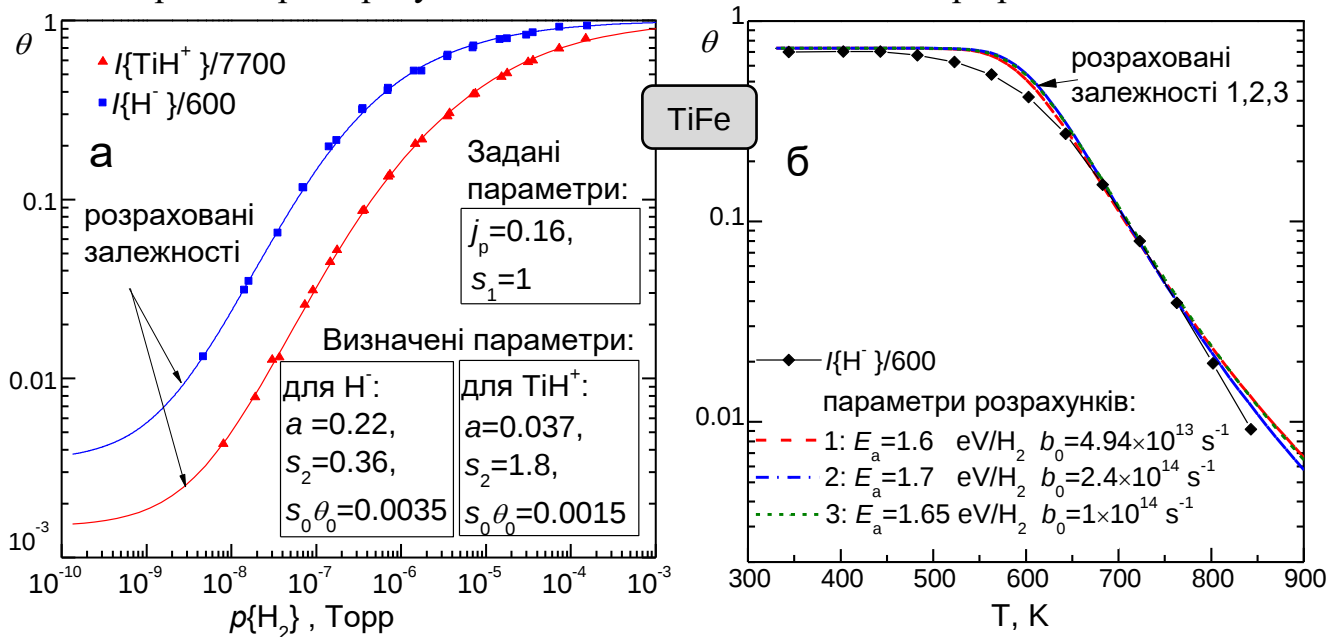


Рис. 4. Апроксимації вимірюваних залежностей $I_{ВВІ}$ від $p\{H_2\}$ при $T = 300 \div 340$ К (а) та від температури при $p\{H_2\} = 7.1 \times 10^{-6}$ Торр (б) для сплаву TiFe.

Додаткові експерименти для сплаву TiFe показали, що кількість таких підповерхневих станів водню у 1,5 рази більша за кількість поверхневих хемосорбованих станів. При температурах вище $400 \div 500$ К починається значна асоціативна десорбція водню, швидкість її збільшується і далі зі зростанням T . Ці висновки також стосуються сплаву Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}, однак йому властива менша величина активаційного бар'єра міграції. Для Zr₂Fe, Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})₂, Zr₆₅V₃₀Ti₅ нагрів призводить до зменшення c_H під час адсорбції, та до збільшення глибини розповсюдження водню у зразок, що свідчить про прискорення абсорбції водню з поверхні до об'єму. Зі збільшенням T зростала і кількість десорбованого водню при відпалі зразків, вказуючи на підвищення ефективності поглинання (гетерування) водню. Ці результати свідчать, що обмежуючим етапом при гетеруванні водню цими сплавами є швидкість переходу атомів водню з поверхневих хемосорбованих станів до об'єму, або швидкість дифузії водню у приповерхнєвому об'ємі сплавів. Для зразка Zr₂Fe за експериментальними результатами отримана оцінка величини енергії активації абсорбції водню з поверхні у об'єм: $E_a \approx 0,6$ eV.

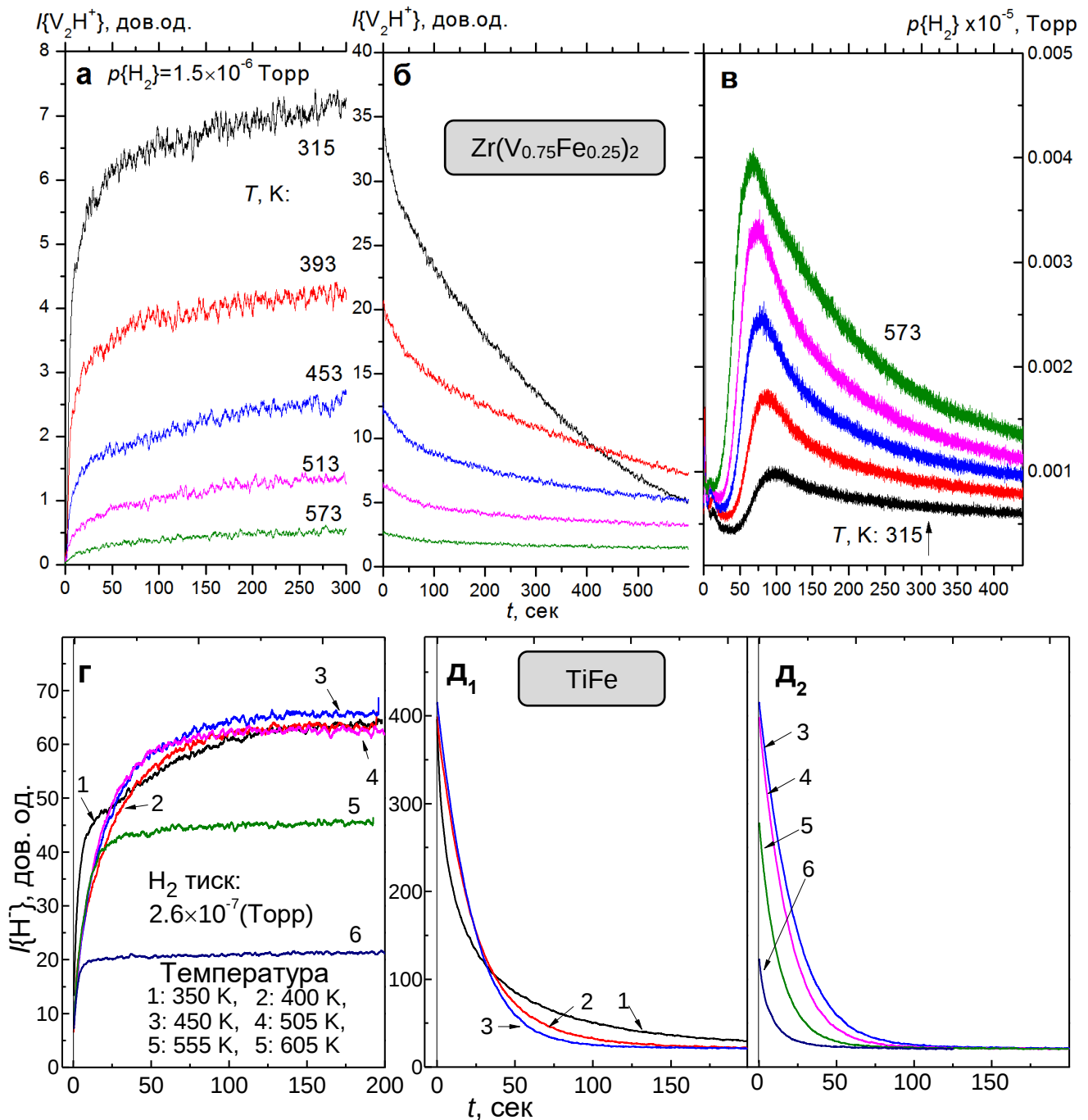


Рис. 5 Залежності $I_{\text{ВВІ}}$ від часу при різних температурах зразка: а, г– при адсорбції водню, б, д– при розпиленні після адсорбції; в– тиск десорбованого водню при відпаді ($T_{\text{відп.}} \sim 1000$ K); зразки: а, б, в– $\text{Zr}(\text{V}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2$, г, д– TiFe .

Серію експериментів з десорбцією водню було проведено зі зразками TiFe , Zr_2Fe , $\text{Zr}(\text{V}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2$, $\text{Zr}_{65}\text{V}_{30}\text{Ti}_5$. Вимірювався тиск водню при десорбції одночасно із $I_{\text{ВВІ}}$, яка слугувала мірою змін c_{H} . Для TiFe , кількість десорбованого водню була замалою, тому аналіз виконувався лише по $I_{\text{ВІ}}\{\text{H}^-\}$. Аналіз за методиками ТДС виявив, що кінетика десорбції відповідає другому порядку із наявною залежністю параметрів десорбції від величини c_{H} при її наближенні до c_{Hmax} . Числове моделювання з використанням рівняння Поляні-Вігнера дозволило визначити величини параметрів десорбції $E_a = 1,6$ еВ та $\nu = 3,8 \times 10^{13}$ сек $^{-1}$, які узгоджуються з результатами апроксимації (Рис. 4). Для Zr_2Fe , $\text{Zr}(\text{V}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2$, $\text{Zr}_{65}\text{V}_{30}\text{Ti}_5$ результати показали (приклад на Рис. 6), що істотна десорбція

водню починається при T вище $\sim 500\div 700$ К, залежно від сплаву та кількості поглинутого водню. При цьому c_H не наближена до насичення, а знаходиться в умовах динамічної рівноваги між процесами десорбції водню з поверхні та сегрегацією на поверхні водню, який дифундує з об'єму зразків. Таким чином, обмежуючим етапом десорбції водню у даних умовах є прибуття атомів водню до поверхні. Для Zr_2Fe , в умовах рівноваги між потоками прибуття водню з об'єма до поверхні та його десорбції з поверхні, визначено величину енергії активації асоціативної десорбції молекул водню з поверхні: $E_a = 1,85$ еВ.

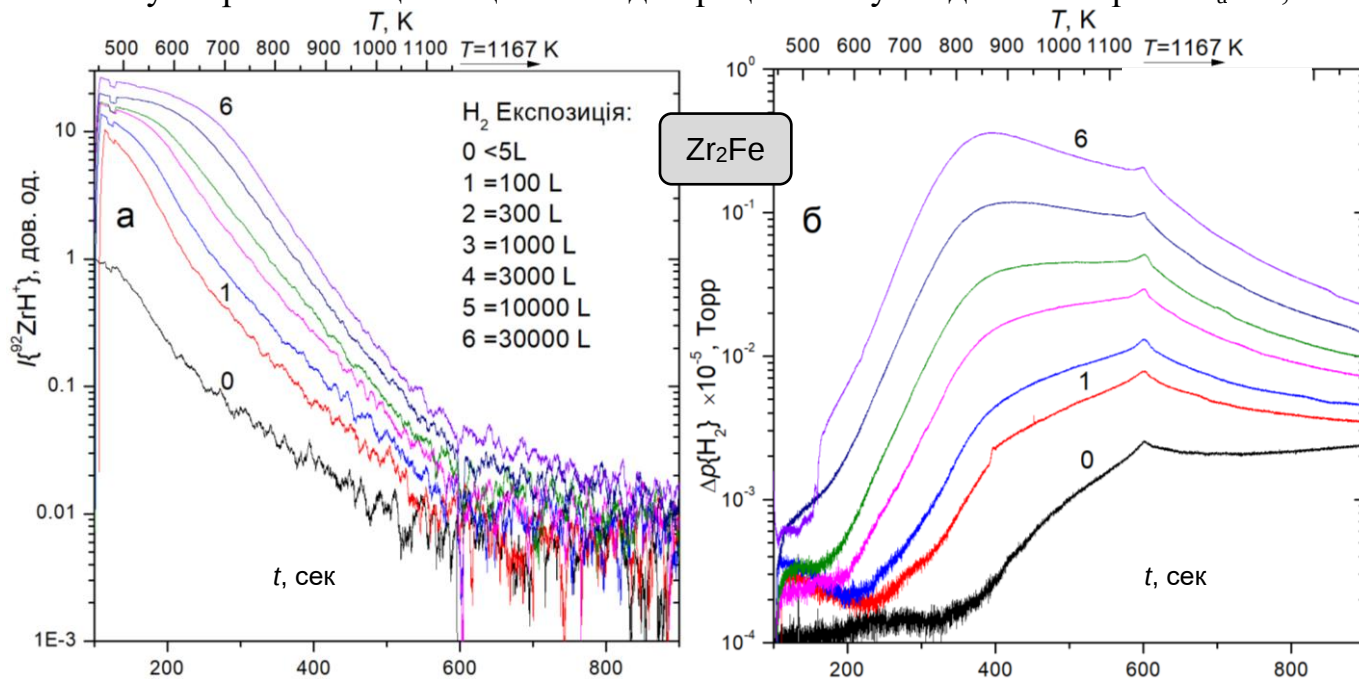


Рис. 6 Залежності $I_{BI}\{^{92}ZrH^+\}$ (а) та залежності $p\{H_2\}$, що десорбується зі зразка, (б) від часу протягом нагрівання зразка сплаву Zr_2Fe після експозицій у водні.

Результати, наведені у 4-му розділі дисертації, опубліковані у роботах [2,5,7,12,13,17,18].

У **п'ятому розділі** розглянуто результати дослідження взаємодії кисню з поверхнею сплаву $LaNi_5$ та впливу кисню на її взаємодію з воднем. Результати вимірювань залежностей I_{BI} від парціального тиску кисню (приклад на Рис. 7а) показали, що вплив кисню на виходи ВІ значно складніший ніж вплив водню. Зміни I_{BI} поліатомних ВІ вказують, що при взаємодії кисню зі сплавом, на поверхні утворюється кисневмісна структура з компонентами сплаву, у якій відношення числа атомів кисню до числа атомів металу підвищується зі збільшенням відношення швидкості прибуття кисню за рахунок адсорбції до швидкості його видалення розпиленням. Результати додаткових експериментів показали, що ця структура характеризується найвищою концентрацією кисню у складі зовнішнього атомного шару та монотонним її зменшенням у міру заглиблення в об'єм сплаву. Зважаючи на наявність у спектрах ВІ типу $La_nNi_mO_k^+$ при насиченні поверхні киснем, така кисневмісна структура включає атоми як лантану так і нікелю. Для з'ясування впливу кисню на взаємодію поверхні з воднем було проведено вимірювання залежностей I_{BI} від парціального тиску водню, при різних покриттях поверхні киснем (приклад на Рис. 7б). Аналіз їх результатів показав, що помірна кількість кисню у складі поверхні знижує адсорбційну ємкість поверхні щодо водню, тоді як при насиченні поверхні киснем, значно знижується імовірність дисоціативної адсорбції (хемосорбції) молекул водню.

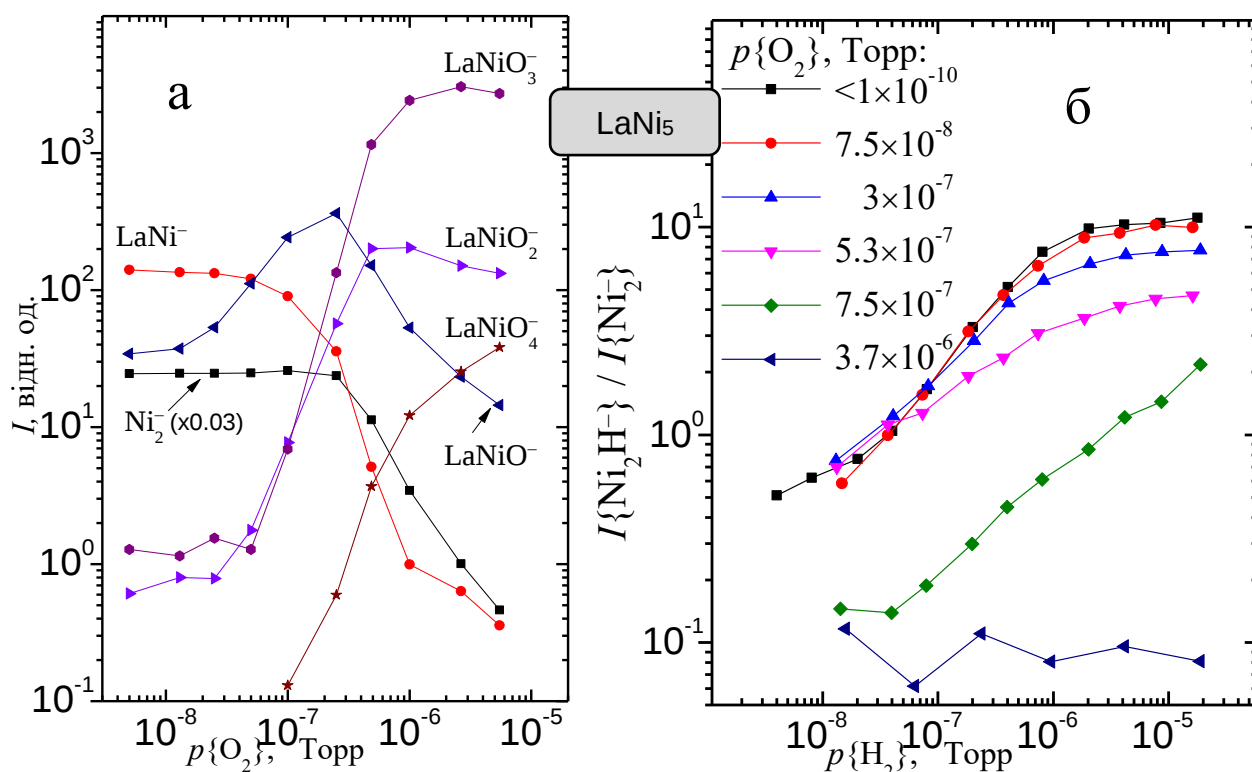


Рис. 7 Приклади залежностей I_{BI} від парціального тиску кисню (а) та залежностей нормованих I_{BVI} від парціального тиску водню при різних парціальних тисках кисню (б) для сплаву $LaNi_5$, $T=320 \div 330$ К.

Результати досліджень, що наведені у 5-му 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 $Me_mH_k^{\pm}$ 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.
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 промодельовати 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 Zr_2Fe .
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 $TiFe$, $LaNi_5$ 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 $Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}$.
6. 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 приповерхнєвому об'ємі. Оцінка величини енергії активації $E_a = 0.6$ еВ процесу абсорбції водню з хемосорбційних станів до об'єму вперше 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

Полянї-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 $\sim 500 \div 700 \text{ K}$, 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 $E_a = 1.85 \text{ eV}$ 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.

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, проведенні 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 LaNi_5 . *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)*

АНОТАЦІЯ

Оксенюк І. І. «Вторинна іонна мас-спектрометрія взаємодії водню з поверхнею гідридуотворюючих сплавів» – Рукопис.

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.

У роботі представлено результати досліджень впливу водню на характеристики емісії вторинних іонів та використання їх емісії (як фізичної основи методу ВІМС) для визначення характеристик взаємодії водню з поверхнею сплавів-накопичувачів водню. Визначено закономірності спектрів та виходів вторинних іонів пов'язаних з воднем, зв'язок з поверхневою концентрацією водню та складом поверхні сплавів. Показано, що виходи водневмісних вторинних іонів можуть використовуватися для контролю змін концентрації водню при різних експериментальних умовах під дією різних процесів. Розроблено аналітичну модель, яка описує вплив процесів адсорбції, абсорбції, десорбції та іонного бомбардування на концентрацію водню на поверхні при ВІМС дослідженнях. Її застосовано для моделювання та апроксимації результатів експериментів. За допомогою ВІМС-вимірювань, визначено якісні та кількісні характеристики процесів адсорбції, абсорбції, десорбції водню дослідженими зразками сплавів-накопичувачів водню TiFe, LaNi₅, Zr_{37.7}Ti_{4.7}Mn_{20.2}Fe_{37.4}, Zr₂Fe, Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})₂, Zr₆₅V₃₀Ti₅.

Ключові слова: ВІМС, вторинні іони, вторинна іонна емісія, водень, сплави-накопичувачі водню, поверхня, адсорбція, десорбція, кінетика, геттер, цирконій, LaNi₅, TiFe, Zr₂Fe.

ABSTRACT

Okseniuk I. I. Secondary ion mass spectrometry of hydrogen interaction with the surface of hydride-forming alloys. – 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.

The thesis addresses the features of secondary ion emission from the surface of hydrogen storage alloys under bombardment by a beam of 12-20 keV Ar⁺ ions in presence of hydrogen and also addresses the characteristics of hydrogen interaction with the surface of the alloys, determined using secondary ion mass spectrometry.

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_nY_mH_k[±] where X, Y (or Me) are atoms of metals- 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, sample temperature, and primary ion beam current density generally do not affect the relationship of hydrogen-containing secondary ion yields with the concentration. This opens a possibility to study and characterize *in situ* the interaction of alloys surface with hydrogen.

It is shown for the first time that from a comparison of the influence of several different experimental parameters on the emission intensity of polyatomic hydrogen-containing secondary ions, it is possible to detect the presence of different metal phases in the sample constitution when such phases differ in their interaction characteristics with hydrogen and have different sets of characteristic polyatomic secondary ions.

For the first time, it is determined that the yields of the $\text{Me}_m\text{H}_k^\pm$ ions in general nonlinearly depend on the concentration of chemisorbed hydrogen. 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.

For the first time, an analytical model was developed that describes the simultaneous influence of adsorption, absorption, desorption, and ion bombardment on the concentration of hydrogen on the surface. Using the solutions of the model main equation, a simulation of the hydrogen surface coverage was carried out under conditions resembling the experimental ones. The effects of process parameters were analyzed and compared with experimental data. The model was used to quantify the characteristics of hydrogen interaction processes with the 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 temperature in the range $\sim 300\div 450$ K. In addition to chemisorption on the surface of TiFe, LaNi_5 , and $\text{Zr}_{37.7}\text{Ti}_{4.7}\text{Mn}_{20.2}\text{Fe}_{37.4}$ hydrogen atoms migrate only to a limited number of subsurface locations whereas for Zr_2Fe , $\text{Zr}(\text{V}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2$, $\text{Zr}_{65}\text{V}_{30}\text{Ti}_5$ there is a significant hydrogen absorption into the volume. Increasing the temperature of the alloys from ~ 300 K to ~ 600 K accelerates the migration or absorption and increases the absorption effectiveness. An estimate of the activation energy $E_a=0.6$ eV of hydrogen absorption was obtained for Zr_2Fe .

It is determined that significant hydrogen desorption from the TiFe, LaNi_5 , $\text{Zr}_{37.7}\text{Ti}_{4.7}\text{Mn}_{20.2}\text{Fe}_{37.4}$ surfaces occurs at $T > 450$ K. For TiFe, it is determined for the first time that the desorption rate corresponds to the parameters of the Polanyi-Wigner equation $\nu = 0.49\div 2.4 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ and $E_a = 1.6\div 1.7$ eV at hydrogen surface concentrations far from saturation. For Zr_2Fe , $\text{Zr}(\text{V}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2$, $\text{Zr}_{65}\text{V}_{30}\text{Ti}_5$, the desorption of absorbed hydrogen occurs at $T > 500\text{--}700$ K. At the desorption maxima, the rate of hydrogen release from the samples is limited by the rate of its arrival from the volume 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.

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. The oxygen concentration in this structure is the highest in the outermost surface atomic layer and decreases uniformly with 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, non-evaporable getter, zirconium, LaNi_5 , TiFe, Zr_2Fe .